

Hydrierung von Isomaltulose und Fructose an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Björn Jürgen Schichtel

aus Bad Soden

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	18. Mai 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Juni 2009

Darmstadt 2009

D 17

Für Séval und XX

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 01. Oktober 2003 bis 31. August 2007 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. P. Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt:

Poster Präsentationen

„Herstellung stereoisomerer Zuckeralkohole durch Isomaltulose-Hydrierung an Ru/TiO₂: Katalyse und Kinetik im Batch-Reaktor“

B. Schichtel, A. Bienholz, A. Haji Begli, P. Claus

Proceedings, *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27. – 29. Februar 2008, Weimar, Poster-Nr.: 113.

„Batch-Hydrogenation of Fructose on Ruthenium Catalysts“

B. Schichtel, P. Claus

Proceedings, *EUROPACAT VIII*, 26. – 31. August 2007, Turku, Finnland, Poster-Nr.: P12-43.

„Batch-Hydrogenation of Fructose on Ruthenium Catalysts“

B. Schichtel, P. Claus

Proceedings, *1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry*, 10. – 15. September 2006, Dresden, Poster-Nr.: III.1-009.

„Hydrierung von Fructose an Ruthenium-Katalysatoren im Batch-Reaktor“

B. Schichtel, S. Schimpf, P. Claus

Proceedings, *XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 15. – 17. März 2006, Weimar, Poster-Nr.: 68.

“Hydrogenation of Sugars to Sugar Alcohols on a Ruthenium Catalyst in a Trickle-Bed-Reactor”

B. Schichtel, P. Claus

Proceedings, *5th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors and 4th International Symposium on Multifunctional Reactors (CAMURE-5 & ISMR-4)*, 15. – 18. Juni 2005, Portorose, Slowenien, Poster-Nr.: 2.

„Katalytische Nanomaterialien für selektive Hydrierung, Isomerisierung und Oxidation“

B. Schichtel, M. Kreich, F. Klasovsky, S. Demirel-Gülen, Y. Önal, M. Lucas, P. Claus

Proceedings, *DECHEMA Workshop Nanomaterialien und Katalyse*, 28. April 2005, Frankfurt am Main, Poster-Nr.: 14.

„Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen an Rutheniumkatalysatoren in einem Trickle-Bed-Reaktor“

B. Schichtel, S. Schimpf, P. Claus

Proceedings, *DECHEMA/VDI-GVC-Jahrestagung 2004*, 12. – 14. Oktober 2004, Karlsruhe, Poster-Nr.: B-65.

Mein Dank gilt...

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus, der die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und mir durch seine stete Motivation und Unterstützung zur Seite stand. Sein unkomplizierter Führungsstil und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion führten zu einer außerordentlich guten Zusammenarbeit. Die von ihm, zur Anfertigung einer Dissertation, vermittelten Attribute Stehvermögen und Leidenschaft trugen neben der wissenschaftlichen auch zu meiner persönlichen Entwicklung bei.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel.

Ich danke der Firma Südzucker AG insbesondere Herrn Dr. Alireza Haji Begli und Prof. Dr. Markwart Kunz für die Kooperation und Bereitstellung finanzieller Mittel. Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern von Herrn Dr. Alireza Haji Begli und der Analytischen Abteilung für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus möchte ich rechthetlich für das hervorragende Arbeitsklima, welches teilweise durch einzelne Personen und ihren persönlichen Einsatz getragen wurde, danken. Ein besonderer Dank gilt Martin Lucas für seine stete Hilfsbereitschaft bei kleinen und großen Problemen. Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts danke ich für die immer prompte und kompetente Erledigung zahlreichen Arbeiten.

Studenten, die durch Vertiefungs- (Thorsten Schilling, Armin Brandner und Tanja Heinzelmann) und Diplomarbeiten (Peter Bauer und Arne Bienholz) am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren, danke ich für ihren Beitrag.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Mitgliedern der „E-Fraktion“ von R105 (Séval Schichtel, Martin Steffan, Jürgen Arras, Marcus Bonifer und Torsten Schulz) für die unvergesslichen Jahre und die ausgelassene Stimmung bei verschiedenen Gelegenheiten. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Florian Klasovsky für die TEM-Untersuchungen.

Für die Durchführung verschiedener Messungen danke ich: dem Leibniz-Institut für Katalyse Berlin (ICP) und Herrn Dr. J. Radnik (XPS), Herrn Dr. T. W. Hansen, Fachbereich für Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut Berlin (TEM) sowie Herrn Hunold, KataLeuna GmbH Catalysts (H₂-Chemisorption).

Mein ganz persönlicher Dank richtet sich an meine Eltern für ihre fortwährende Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotionszeit. Meiner Frau Séval danke ich besonders herzlich für die vielen aufmunternden Worte und die fortwährende Unterstützung, ohne dich hätte ich es nie geschafft. Je t'aime.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1	Zucker	3
2.2	Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe.....	3
2.2.1	Isomalt.....	5
2.2.2	Sorbit.....	7
2.2.3	Mannit	9
2.3	Hydrierung von Glucose, Fructose und Isomaltulose	10
2.3.1	Hydrierung von Glucose	10
2.3.2	Hydrierung von Fructose und Isomaltulose	13
2.4	Heterogene Mehrphasenreaktionen.....	17
2.5	Trickle-Bed-Reaktor	18
3	Aufgabenstellung.....	22
4	Experimenteller Teil	24
4.1	Katalysatorpräparation	24
4.1.1	Präparation der Katalysatoren über Rutheniumacetylacetonat.....	25
4.1.2	Aktivierung der Katalysatoren	25
4.1.3	Zusammenfassung aller hergestellten Katalysatoren	26
4.2	Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren.....	27
4.2.1	Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels Transmissionselektronenmikroskopie	27
4.2.2	Bestimmung der Oberfläche und der Porengröße der Träger.....	27
4.2.3	Elementaranalyse zur Bestimmung des Ruthenium-Gehaltes.....	28
4.2.4	Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels H ₂ -Chemisorption	29
4.2.5	Bestimmung des Oxidationsgrades der Ruthenium-Partikel.....	30
4.3	Durchführung der Versuche im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor	31
4.3.1	Durchführung der Versuche im Batch-Reaktor.....	31
4.3.2	Beschreibung der Trickle-Bed-Apparatur	33
4.3.3	Durchführung der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor.....	35
4.3.4	Bestimmung der Verweilzeit im Trickle-Bed-Reaktor	37
4.3.5	Visualisierung der Benetzung der Katalysatorschüttung in einem Glas-Trickle-Bed-Reaktor	42
4.3.6	Herstellung der Zuckerlösungen	44
4.4	Chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches.....	44

5	Ergebnisse und Diskussion	48
5.1	Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch-Reaktor	48
5.1.1	Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren	56
5.1.2	Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Silizium- und Titandioxid-geträgerten Katalysatoren ...	70
5.2	Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor	77
5.2.1	Einfluss der Betriebszeit auf die Selektivität zu den Hauptprodukten	83
5.2.2	Variation der Temperatur im Trickle-Bed-Reaktor.....	85
5.2.3	Variation der Katalysatorbelastung im Trickle-Bed-Reaktor.....	86
5.2.4	Einfluss von Druck und Isomaltulose-Konzentration auf Umsatz und Selektivität im Trickle-Bed-Reaktor	88
5.2.5	Modellierung der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor.....	89
6	Zusammenfassung.....	93
7	Literaturverzeichnis.....	97
8	Anhang	100
8.1	Abkürzungsverzeichnis	100
8.2	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	103
8.3	Experimentelles.....	107
8.3.1	Verwendete Apparaturen	107
8.3.1.1	Fließbild des Formierofens	107
8.3.1.2	Fließbild des Batch-Reaktors	108
8.3.1.3	Fließschema der Trickle-Bed-Anlage	109
8.3.2	Graphische Darstellung der Ergebnisse der N ₂ -Physisorptions-Messungen	110
8.3.3	Analytik der Reaktionsgemische mittels HPLC-Chromatographie.....	112
8.3.3.1	Ergebnisse der Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analyse der Reaktionsgemische mittels HPLC.....	112
8.3.3.2	Berechnung von Umsatz und Selektivitäten anhand der HPLC-Chromatogramme.....	115
8.3.4	Messergebnisse zur Bestimmung der Verweilzeit	116
8.4	Messwerte zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor	122
8.4.1	Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch-Reaktor.....	122
8.4.1.1	Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren.....	123
8.4.1.2	Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Silizium- und Titandioxid-geträgerten Katalysatoren.....	127
8.4.2	Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor	129
8.4.2.1	Modellierung der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor mit PRESTO® Kinetics	142

1 Motivation

Die Katalyse stellt für die chemische Industrie eine Schlüsseltechnologie zur Produktion von Bulk- und Feinchemikalien dar. In ca. 85 % aller chemischen Prozesse werden Katalysatoren eingesetzt, und der Wert der hiermit produzierten Chemikalien belief sich im Jahr 1999 auf ca. 638 Milliarden US-Dollar.^[1] Daher liegen die Schwerpunkte der heutigen Katalysatorforschung vor allem in der Verbesserung bereits bestehender Verfahren, der Entwicklung von neuen Verfahren, dem Verständnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und darauf aufbauend die Bestimmung der Kinetik der Reaktion. Letzteres ist besonders für die Entwicklung neuer Verfahren von großer Bedeutung, da die Kenntnis der Reaktionskinetik die Grundlage für die Auslegung neuer chemischen Anlagen bildet. Für heterogen katalysierte Reaktionen stellt die Bestimmung der Reaktionskinetik eine Herausforderung dar, da über die genauen Mechanismen von heterogen katalysierten Reaktionen meist nur wenige Informationen vorhanden sind. Dies liegt daran, dass in heterogen katalysierten Reaktionen mindestens zwei Phasen an der Reaktion beteiligt sind: der Katalysator (feste Phase) und die Phase/n, in der die Edukte vorliegen (entweder flüssig, gasförmig oder eine Kombination der beiden Phasen). Daher können für heterogen katalysierte Reaktionen, im Gegensatz zu homogen katalysierten Reaktionen, meist nur Modelle für den Ablauf der Reaktion an der Katalysatoroberfläche angenommen werden, die die Grundlage für die Entwicklung der Reaktionskinetik für diese Reaktion bilden.

Eines der wichtigsten Einsatzgebiete von heterogenen Katalysatoren ist die Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Carbonyl-Gruppen, wie z.B. die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in petrochemischen Anlagen oder die Hydrierung von ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen für die Herstellung von Feinchemikalien für die Pharma-, Kosmetik- oder Lebensmittelindustrie.^[2,3] Insbesondere für letztere ist die Hydrierung von Carbonyl-Gruppen in Kohlenhydraten zu den entsprechenden Zuckeralkoholen von großer Bedeutung. Hier werden vor allem Nickel/Träger- bzw. Raney-Nickel-Katalysatoren für die Hydrierung von Zuckern, wie z.B. Glucose, Fructose oder Isomaltulose, eingesetzt. Diese zeichnen sich zwar durch hohe Aktivitäten sowie Selektivitäten für die Produktion von Zuckeralkoholen aus, verlieren jedoch in Folge des Leachings von Aktivmetall (Herauslösen des Metalls aus dem Katalysator) durch die chelatisierenden Eigenschaften der Zuckeralkohole an Katalysatoraktivität. Ferner muss das ausgetragene Nickel aus dem Produkt mittels Ionenaustausch entfernt werden.^[4] Als Alternative zu den

bisher eingesetzten nickelhaltigen Katalysatoren bieten sich Ruthenium-Trägerkatalysatoren an, welche sich gegenüber Nickel-Katalysatoren durch niedrigere Reaktionstemperaturen und Drücke sowie einer höheren Aktivität auszeichnen. Ferner wird Ruthenium nicht von dem Zucker bzw. den Zuckeralkoholen chelatisiert und somit nicht aus dem Katalysator ausgetragen; dies gewährleistet lange Betriebszeiten der Katalysatoren bei gleich bleibender hohen Aktivität.^[5]

Die so hergestellten Zuckeralkohole werden hauptsächlich als Zuckeraustauschstoffe in der pharmazeutischen und der Lebensmittel-Industrie zur Herstellung von zuckerfreien und kalorienarmen Produkten verwendet. Insbesondere für Diabetiker-Nahrung sind die Zuckeraustauschstoffe von großer Bedeutung, da diese bei ihrem Abbau im Körper kein Insulin benötigen. Aufgrund des steigenden Gesundheitsbewusstseins der Menschen wächst die Nachfrage nach kalorien- und zuckerreduzierten Produkten. Zuckeraustauschstoffe werden darüber hinaus in der kosmetischen Industrie insbesondere wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft in Cremes, Salben und speziell in Zahnpastas eingesetzt.

Durch die steigende Nachfrage nach Zuckeralkoholen ist es notwendig, die bestehenden, meist diskontinuierlichen, Prozesse auf der Basis von Nickel/Träger- bzw. Raney-Nickel-Katalysatoren auf kontinuierliche Prozesse umzustellen und die Kosten für die Aufreinigung des Produkts durch Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren zu verringern. Eine Alternative zu den bisher eingesetzten Reaktoren zur Herstellung von Zuckeralkoholen, wie z.B. Batch-Reaktoren und Blasensäulen mit einer Katalysatorsuspension oder einem Katalysatorbett, stellen die Trickle-Bed-Reaktoren dar, in welchem die Zuckerlösung über eine Katalysatorschüttung rieselt und der Wasserstoff als Gasphase die Zwischenräume ausfüllt. Dieser Reaktortyp zeichnet sich durch seine guten Stofftransporteigenschaften, der guten Zu- und Abfuhr von Reaktionswärme und der einfachen Betriebsweise aus.

Für die Auslegung eines neuen Prozesses auf der Basis der Zucker-Hydrierung an einem Ruthenium-Träger-Katalysator in einem Trickle-Bed-Reaktor ist neben der Bestimmung der Reaktionskinetik auch die Kenntnis der hydrodynamischen Eigenschaften innerhalb eines Trickle-Bed-Reaktors von großer Bedeutung.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Ruthenium-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor, hierbei steht der Einfluss unterschiedlicher Trägermaterialien sowie der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität im Focus der Untersuchungen. Ferner wird der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingung auf die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor untersucht und ein kinetisches Modell hierfür erstellt.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Zucker

In der Nahrungsmittelindustrie steht das Wort Zucker als Überbegriff für alle Mono- und Disaccharide wie z.B. Glucose (Traubenzucker), Fructose (Fruchtzucker) und Saccharose (Rüben- oder Rohrzucker). Diese zählen neben Stärke und Zellulose zu den wichtigsten Kohlenhydraten und decken in Industrienationen wie beispielsweise Deutschland zwischen 10 % und 15 % des täglichen Kalorienbedarfs.^[6]

Zucker werden hauptsächlich in der Produktion von Lebensmitteln verwendet, im Besonderen zur Herstellung von Süßigkeiten wie Schokolade, Bonbons und Kuchen. Aber auch in der Erzeugung von Nahrungsmitteln wie Wurst, Senf und Brot ist Zucker allgegenwärtig. Ein weiteres Einsatzgebiet von Zuckern stellt die Getränkeindustrie vor allem im Bereich der Erfrischungsgetränke und Fruchtsäfte dar. Weiterhin dienen Zucker auch als Ausgangsstoffe in biotechnologischen Prozessen wie z.B. in der Herstellung von Ethanol, Zitronensäure und Aminosäuren sowie als Nährstoffe für Hefen und Enzyme.^[6] Außerdem wird beispielsweise Saccharose enzymatisch in die Disaccharide Isomaltulose, Trehalulose und Leucrose umgesetzt. Insbesondere Isomaltulose wird im großtechnischen Maßstab als Ausgangsstoff für die Produktion von Zuckeraustauschstoffen und für die Verwendung in der pharmazeutischen- und Lebensmittelindustrie hergestellt.^[7]

2.2 Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe

Der Begriff Süßstoff wird für Substanzen verwendet, die viel süßer als Saccharose sind und entweder nicht durch den Stoffwechsel des Körpers aufgenommen werden oder nicht wesentlich zum Energiegehalt von Nahrungsmitteln und Erfrischungsgetränken beitragen.^[8]

Dies ist besonders für Diabetiker von großer Bedeutung, da hier kein Insulin zum Abbau der Süßstoffe benötigt wird und sich somit auch der Blutzuckerspiegel nicht ändert. Daher werden Süßstoffe vor allem für die Herstellung von Nahrungsmitteln und Erfrischungsgetränken in der Lebensmittelindustrie verwendet. In Tabelle 2-1 sind einige Süßstoffe und ihre relative

Süße gegenüber Saccharose aufgeführt. Diese wird meist durch Vergleich der Süße einer 0,1 mol/l Saccharose-Lösung mit einer gleich konzentrierten Süßstofflösung bestimmt.^[8]

Tabelle 2-1: Süßstoffe und ihre relative Süße gegenüber Saccharose.^[8]

Süßstoff	Relative Süße
Saccharose	1
Natrium-Cyclamat	35
Stevia	160
Acesulfame K	200
Rebaudioside A	250
Saccharin	550
Alitame	2500
Thaumatococcus	3500

Im Gegensatz zu den Süßstoffen besitzen die Zuckeraustauschstoffe, wie z.B. Mannit, Sorbit und Isomalt, nur etwa die Hälfte der Süßkraft von Zucker, werden aber, bis auf Sorbit, über Insulin im Körper abgebaut.^[7] Der Einfluss der Zuckeraustauschstoffe auf den Insulin- und den Blutzuckerspiegel ist jedoch vergleichsweise gering und sie weisen die gleichen positiven Eigenschaften wie Süßstoffe auf: So sind sie ebenfalls für Diabetiker geeignet, verursachen keine Karies und sind kalorienarm.

Ein weiterer Vorteil der Zuckeraustauschstoffe ist, dass sie Zucker im Verhältnis 1:1 ersetzen und durch Zugabe von geringen Mengen an anderen Süßstoffen den gleichen Süßungsgrad erreichen können.^[7,8] Dies ist besonders für die Lebensmittelindustrie von großer Bedeutung, da auf diese Weise bestehende Rezepte auf Lebensmittel mit weniger Kalorien oder auf die Bedürfnisse von Diabetikern umgestellt werden können.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe ist die kosmetische Industrie. Hier werden sie vor allem in Mundhygieneprodukten eingesetzt, zum einen um den Geschmack der Produkte zu verbessern und zum anderen die Entstehung von Karies durch diese Produkte zu vermeiden. Dies beruht auf der Tatsache, dass Süßstoffe und Zuckerersatzstoffe meist durch die Bakterien im Mund nicht umgesetzt werden können und somit keine aggressiven Säuren entstehen, die den Zahnschmelz angreifen.^[7]

Des Weiteren werden Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe in der pharmazeutischen Industrie verwendet, um den unerwünschten Beigeschmack von Wirkstoffen in Säften und Tabletten zu überdecken. In diesen Industriezweigen werden vor allem die Zuckeralkohole Isomalt, Sorbit

und Mannit als Zuckeraustauschstoffe eingesetzt, da diese einen großen Bereich der geforderten Eigenschaften abdecken.^[7,9]

2.2.1 Isomalt

Isomalt ist ein Zuckeralkohol, der aus den Stereoisomeren 6-*O*- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (GPS) und 1-*O*- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit-Dihydrat (GPM) in einem Verhältnis von 1:1 zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 2-1). Dieser wird hauptsächlich in der Lebensmittelindustrie als Zuckeraustauschstoff für die Herstellung von Süßigkeiten und Süßspeisen verwendet und findet in der pharmazeutischen Industrie in Tabletten und Lutschpastillen Verwendung.^[9,10] Anwendungen, in welchen nur eins der Epimere als Zuckerersatzstoff eingesetzt wird, sind bisher nicht bekannt, jedoch können die Eigenschaften des Zuckeralkoholgemischs über das Verhältnis der beiden Epimere auf die unterschiedlichen Anwendungsgebiete angepasst werden.^[9]

Isomalt wird in einem zweistufigen Verfahren direkt aus Saccharose gewonnen. Im ersten Schritt wird die nicht reduzierende Saccharose mit Hilfe des Bakteriums *Protaminobacter rubrum* durch eine Transglucosidierung in Isomaltulose (6-*O*-(α -D-Glucopyranosyl)-D-fructose) umgewandelt. Die neu gebildete 1,6-Verknüpfung zwischen Glucose und Fructose ist wesentlich stabiler als die 1,2-Verknüpfung der Saccharose; dadurch ist Isomaltulose erheblich resistenter gegen Säuren, mikrobielle Einflüsse und gehört im Gegensatz zu Saccharose zu den reduzierenden Kohlenhydraten.^[11,12] In Lösungen liegt die Isomaltulose entweder in der Form von α -D-Fructofuranose oder β -D-Fructofuranose vor, wobei hier die β -furanosidische-Form im Verhältnis 3:1 überwiegt. Durch Hydrierung der beiden furanosidischen Formen wird die Isomaltulose in die Stereoisomere GPM und GPS umgesetzt (siehe Abbildung 2-1).^[7,9,13]

Die Hydrierung von Isomaltulose zur Herstellung von Isomalt erfolgt in kontinuierlich betriebenen Festbettreaktoren oder im diskontinuierlichen Suspensionsverfahren. Hierzu werden vor allem Raney-Nickel-Schalenkatalysatoren und nickelhaltige Trägerkatalysatoren eingesetzt.^[14,15] Beide Katalysatorsysteme erreichen unter gleichen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur = 70 °C, Gesamtdruck = 150 bar) in der Hydrierung einer 40 Ma. % Isomaltulose-Lösung vollständigen Umsatz, jedoch unterschiedliche Verhältnisse der Selektivitäten von GPM zu GPS.^[14,15] Im Einzelnen ergibt sich für den nickelhaltigen

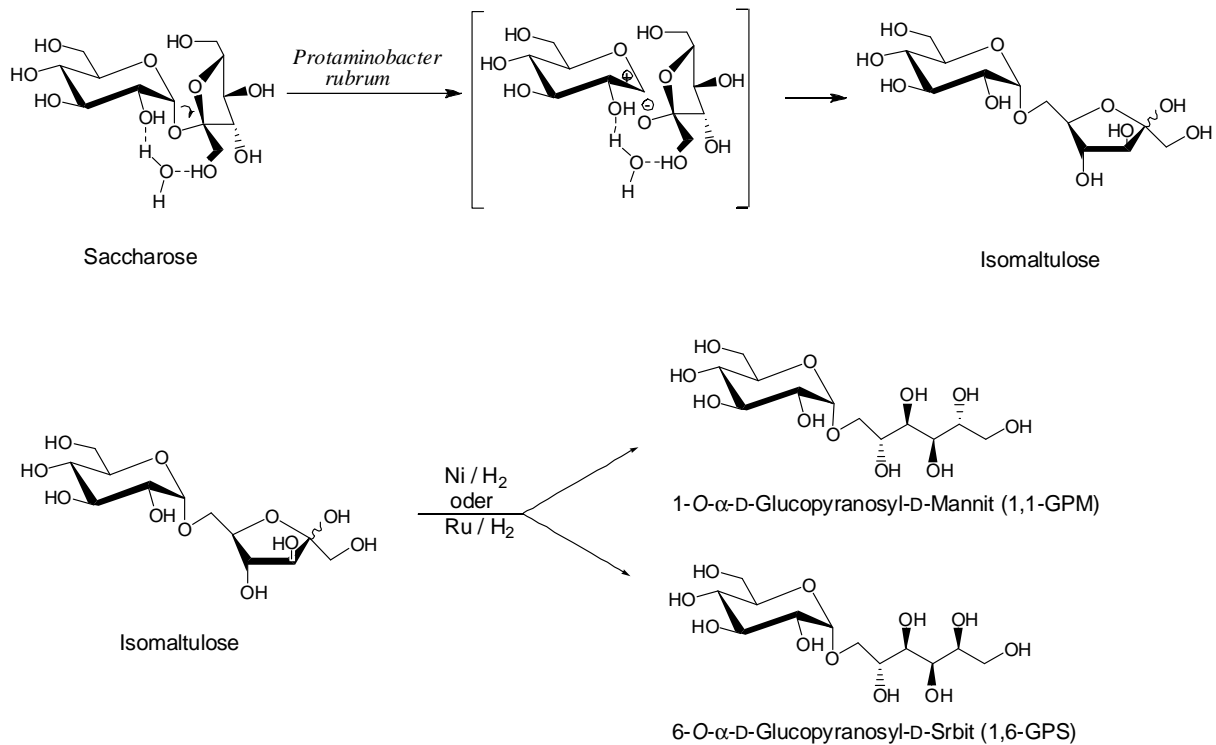


Abbildung 2-1: Reaktionsnetzwerk zur Darstellung von Isomalt aus Saccharose.

Trägerkatalysator in einem diskontinuierlich betriebenen Festbettreaktor ein Verhältnis von GPM zu GPS von 58 % zu 41 %.^[14] Für den Raney-Nickel-Schalenkatalysator erhält man unter gleichen Bedingungen und im gleichen Reaktor ein Selektivitäts-Verhältnis von GPM zu GPS von 43 % zu 56 %. Durch Verringerung des Wasserstoffüberschusses und damit des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Isomaltulose lassen sich für den Schalenkatalysator die Selektivitäten zu GPM und GPS beeinflussen. Je kleiner das stöchiometrische Verhältnis Wasserstoff zu Isomaltulose gewählt wird, desto mehr GPM wird gebildet, so dass ein Verhältnis von GPM zu GPS von nahezu 1:1 erreicht werden kann.^[15]

Die hier beschriebenen Verfahren weisen den Nachteil auf, dass aufgrund der chelatisierenden Eigenschaften von GPM und insbesondere von GPS Nickel aus den Schalen- und Trägerkatalysatoren ausgetragen wird. Dieses muss für die weitere Verwendung von GPM und GPS in der pharmazeutischen und Lebensmittel-Industrie aus dem Produkt abgetrennt werden. Hieraus ergeben sich die Nachteile für die kontinuierliche Hydrierung von Isomaltulose: Erstens nimmt die Aktivität der Katalysatoren mit steigender Standzeit ab, und zweitens muss eine vollständige Abtrennung des gelösten Nickels gewährleistet sein.

Neben den heterogen katalysierten Verfahren ist auch ein enzymkatalysiertes Verfahren bekannt.^[16] In diesem wird in einem Bioreaktor zunächst Saccharose mittels immobilisierten Zellen des Bakteriums *Protaminobacter rubrum* in Isomaltulose umgesetzt. Anschließend

erfolgt die Umsetzung von Isomaltulose, in Anwesenheit von Ammoniumformiat, zu GPS über einen Reduktions-Oxidations-Zyklus mit folgenden Enzymen: Sorbitol-Dehydrogenase (SDH), Formiat-Dehydrogenase (FDH) und dem Ko-Enzym Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD^+). Hierbei wird Ammoniumformiat über die FDH in Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt, welcher von NAD^+ aufgenommen und an die SDH zur Reduktion der Isomaltulose übertragen wird. Beide Reaktionen, die Transglucosidierung von Saccharose zu Isomaltulose und die Reduktion von Isomaltulose zu GPS, erfolgen bei einem konstanten pH-Wert von 7, welcher mittels der kontinuierlichen Zugabe von Ameisensäure geregelt wird, in demselben Reaktor (Ein-Bioreaktor-Verfahren).^[16] Im Vergleich zu den heterogen katalysierten kontinuierlichen Verfahren ist die Raum-Zeit-Ausbeute, als Maß für die Menge Produkt, die pro Zeiteinheit von einem Kilogramm Katalysator produziert werden kann, für das enzymatische Verfahren wesentlich geringer. Dies liegt insbesondere daran, dass im Vergleich zum heterogen katalysierten Verfahren zum einen die Verweilzeit τ wesentlich größer ($\tau_{\text{enzymatisch}} = 25 \text{ h}$; $\tau_{\text{heterogen}} = 1 \text{ h}$) und zum anderen die Edukt-Konzentration niedriger ist ($c_{\text{enzymatisch}} = 0,5 \text{ mol/l}$; $c_{\text{heterogen}} = 1,2 \text{ mol/l}$).^[7,9,13,16]

Die jährliche Produktion von Isomalt beträgt mehr als 60000 Tonnen.^[7,10]

2.2.2 Sorbit

Ein weiterer Vertreter der Zuckeralkohole ist Sorbit, welches in der Natur, als Zwischenstufe in der Synthese von Stärke, Cellulose und Vitamin C, in vielen Pflanzen vorhanden ist. Sorbit weist wie Isomalt die typischen Eigenschaften der Zuckeralkohole auf, erzeugt jedoch aufgrund einer höheren positiven Hydratationsenthalpie gegenüber Saccharose einen erfrischenden Geschmack beim Verzehr.^[7]

Sorbit wird hauptsächlich in der kosmetischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie aufgrund seiner Eigenschaft, Feuchtigkeit auf- und wieder abzugeben (Hygroskopie), eingesetzt. In der kosmetischen Industrie wird Sorbit insbesondere in Cremes, Salben, Lotionen, Gelen und speziell in Zahnpastas verwendet. Die Lebensmittelindustrie verwendet Sorbit zur Herstellung von Nahrungsmittel und Süßigkeiten für Diabetiker und als Feuchtigkeitsspender in Senf, Mayonnaise und Pralinenfüllungen.^[7]

Als Edukt für die Herstellung von Sorbit werden Glucose-Lösungen verwendet (siehe Abbildung 2-2), welche aus der sauren Hydrolyse von Stärke oder Saccharose gewonnen werden. Bei der Hydrolyse von Saccharose entsteht ein Gemisch von Fructose und Glucose

im Verhältnis von 1:1 (Invertzuckerlösung), so dass in diesem Fall neben Sorbit auch Mannit hergestellt wird.

Die bis zu 50 Ma. %igen Zuckerlösungen werden an nickelhaltigen Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel-Katalysatoren im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Suspensionsverfahren hydriert. Im diskontinuierlichen Verfahren werden 3–6 Ma.% Katalysator, bezogen auf den Glucosegehalt, in der auf pH = 6 eingestellten Zuckerlösung suspendiert und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 120 °C und 150 °C und einem Druck von 70 bar im Autoklaven hydriert. Die Reaktionsdauer von zwei bis vier Stunden ist dabei abhängig von der eingesetzten Katalysatormasse.^[7] Für das kontinuierliche Suspensionsverfahren werden die gleichen Zucker-Katalysator-Suspensionen wie im diskontinuierlichen Verfahren verwendet und unter einem Druck von 180 bar und bei einer Temperatur von 150 °C für eine Stunde durch einen Rohrreaktor geleitet.^[7]

Die Herstellung von Sorbit im kontinuierlichen Festbettreaktor erfolgt entweder an Kuperoxid-Nickeloxid- oder Nickel-Titandioxid-Katalysatoren unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie im kontinuierlichen Suspensionsverfahren. Hier wird die 50 Ma.%ige Glucoselösung vor Eintritt in den Reaktor mit dem Wasserstoff vereint und von unten nach oben durch den Reaktor geführt. Der Nachteil der geringeren Standzeit der Katalysatoren im Festbettverfahren wird durch eine höhere Sorbit-Reinheit ausgeglichen.^[7]

Aufgrund der chelatisierenden Eigenschaften der Zuckeralkohole für Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel muss in allen bisher eingesetzten Verfahren das in der Produktlösung gelöste Nickel entfernt werden.^[7] Eine alternative zu den bisher eingesetzten Nickel-Katalysatoren stellen Ruthenium-Katalysatoren dar; diese zeichnen sich durch niedrigere Reaktionstemperaturen und Drücke sowie einer höheren Aktivität gegenüber Nickel-Katalysatoren aus. Ferner scheint, dass das Ruthenium von dem Zucker bzw. Zuckeralkoholen weniger stark chelatisiert und somit aus dem Katalysator ausgetragen wird;^[17] dies gewährleistet lange Betriebszeiten der Katalysatoren bei einer gleich bleibenden hohen Aktivität (siehe auch Kapitel 2.3.1).

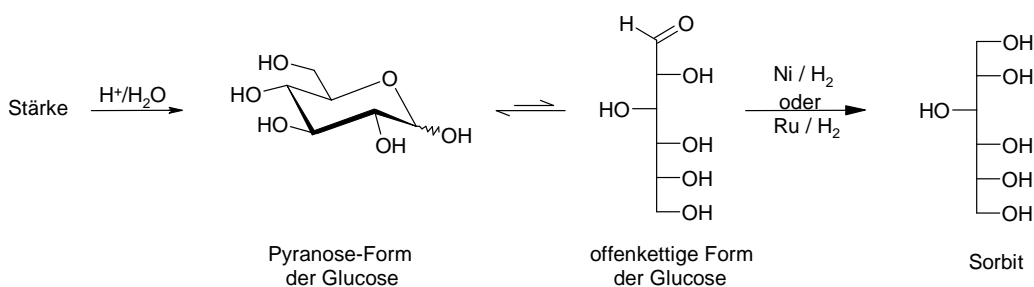


Abbildung 2-2: Darstellung von Sorbit am Beispiel der Stärkehydrolyse.

Die weltweite jährliche Produktion von Sorbit als 70 prozentige Lösung wurde 1992 auf 650000 t geschätzt. Die Nachfrage nach Sorbit stieg in den letzten Jahren um durchschnittlich 3 % pro Jahr an.^[7]

2.2.3 Mannit

Mannit gehört ebenso wie Isomalt und Sorbit zu den Zuckeralkoholen, ist aber in der Natur weiter verbreitet. Neben seinem Vorkommen in Olivenbäumen, Platanen, Kürbissen, Erdbeeren und Zwiebeln wird Mannit auch durch Pilze und Bakterien aus Glucose, Fructose und Saccharose produziert. Mannit hat die gleichen Eigenschaften wie Sorbit, nur der erfrischende Geschmack ist weniger stark ausgeprägt, und es ist weniger hygroskopisch.

Mannit wird aufgrund seiner niedrigen chemischen Reaktivität und seiner geringen Hygroskopie nahezu ausschließlich in der pharmazeutischen Industrie zur Herstellung von Tabletten genutzt. Anwendungen in der Lebensmittelindustrie sind begrenzt, da Mannit, im Gegensatz zu anderen Zuckeralkoholen wie z.B. Sorbit und Isomalt, eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweist und daher zum Kristallisieren in den Produkten neigt. Es wird daher nur zum Pudern der Oberflächen von zuckerfreien Kaugummis und Diabetiker-Konfekt genutzt.

Die Herstellung von Mannit erfolgt entweder aus Glucose-Lösungen oder aus Saccharose durch Hydrierung an Raney-Nickel-Katalysatoren, wobei die Saccharose zuvor in Invertzucker umgewandelt wird (siehe Abbildung 2-3). Hierfür werden die gleichen Reaktoren und ähnliche Reaktionsbedingungen wie für die Herstellung von Sorbit verwendet.^[7]

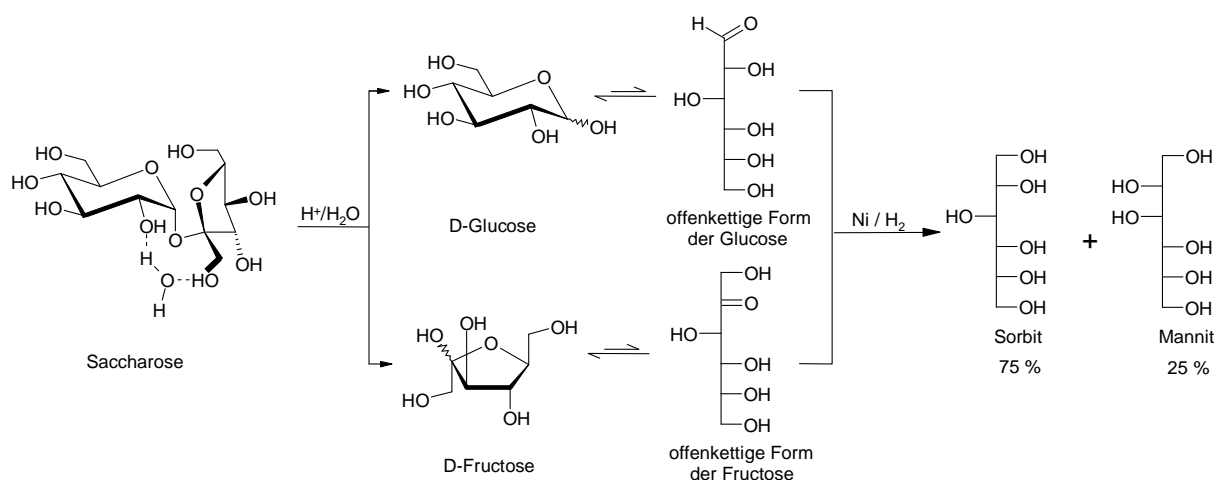


Abbildung 2-3: Herstellung von Mannit aus Saccharose über eine Invertzuckerlösung (Glucose und Fructose im Verhältnis 1:1).

Aus einer pH-neutralen Invertzuckerlösung werden Selektivitäten von 25 % Mannit und 75 % Sorbit erhalten. Die Ausbeute an Mannit kann hierbei durch Optimierung der Reaktionsbedingungen erhöht werden. Führt man die Hydrierung der Invertzuckerlösung im alkalischen Milieu durch, so wird die Selektivität zu Mannit auf 31 % gesteigert. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Mannit besteht darin, Glucose durch Zugabe einer sauren Ammoniummolybdatlösung als homogenen Katalysator in Mannose zu überführen und diese direkt zu Mannit zu hydrieren.^[7]

Die jährliche Produktion von Mannit lag 1992 ungefähr bei 20000 t.^[7]

2.3 Hydrierung von Glucose, Fructose und Isomaltulose

2.3.1 Hydrierung von Glucose

Im Folgenden soll ein Überblick über die bestehenden Prozesse, die darin verwendeten Katalysatoren und die aus der Literatur bekannten Forschungsergebnisse gegeben werden. Hierbei standen die Erhöhung der Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren sowie die Anwendung neuer Reaktorkonzepte wie z.B. Monolith- oder Trickle-Bed-Reaktoren im Fokus der Forschung. Für die traditionellen Raney-Nickel und nickelhaltigen Träger-Katalysatoren wurde der Einfluss unterschiedlicher Promotoren wie z.B. Molybdän, Chrom, Eisen, Phosphor und Zinn auf die Katalysator Aktivität und Selektivität untersucht.^[18,19] Auch neue Katalysator-Systeme wie z.B. amorphe Nickel-, Kobalt- und Ruthenium-Bor-Legierungen (mit und ohne Promotoren wie z.B. Wolfram und Chrom) wurden für die Hydrierung von Glucose eingesetzt.^[20-23] Neben der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Promotoren auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren sollte deren Resistenz gegen das leicht saure und chelatisierende Reaktionsmedium erhöht werden.

Um das Leaching des Nickels zu verhindern wurde versucht, das Aktivmetall durch Präparation der Katalysatoren über eine Sol-Gel-Technik fester mit dem Träger zu verbinden. Jedoch wiesen diese Katalysatoren nahezu keine Aktivität in der Hydrierung von Glucose auf.^[5] Abgesehen von den Bemühungen zur Verbesserung der Nickel-Katalysatoren wurden auch alternative Metalle wie z.B. Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium untersucht.^[24,25]

Die besten Aktivitäten wurden mit Ruthenium-Träger-Katalysatoren erzielt, die unter den Reaktionsbedingungen der Glucose-Hydrierung kein Leaching des Aktivmetalls und wesentlich geringere Metallgehalte (0,5 Ma.% bis 5 Ma.%) bei gleicher Aktivität, im Vergleich zu den Nickel-Katalysatoren (Metallgehalte: 30 Ma.% bis 70 Ma.%), aufweisen.^[5,24,25]

Die kontinuierliche Hydrierung von Glucose wurde meist in Rieselfilm-Festbettreaktoren (Trickle-Bed-Reaktoren), in welchen die Zucker-Lösung über den Katalysator rieselt und die Gasphase (Wasserstoff) die Hauptphase bildet, an Nickel- und Ruthenium-Träger-Katalysatoren durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Aufklärung der Desaktivierungsmechanismen von Ruthenium-Katalysatoren, die Bestimmung der Reaktionskinetik und der Katalysator-Standzeiten in Trickle-Bed-Reaktoren.^[5,26-29]

Die Desaktivierung der Ruthenium-Katalysatoren erfolgt hauptsächlich durch physikalische Veränderungen des Trägermaterials und Vergiftung des Katalysators durch Eisen, Schwefel und Gluconsäure, wobei Eisen aufgrund der chelatisierenden Eigenschaften der Produkte und des Eduktes aus der Reaktorwand gelöst und Schwefel durch die Edukt-Lösung in den Reaktor eingeschleust wird. Beide Katalysatorgifte scheiden sich auf der Katalysatoroberfläche ab. Als Nebenprodukt der Glucose-Hydrierung kann Gluconsäure durch gelösten Sauerstoff in der Glucose-Lösung gebildet werden und blockiert die Aktivzentren des Katalysators aufgrund von starken Wechselwirkungen mit dem Aktiv-Metall.^[26]

In den Untersuchungen zur Standzeit der Katalysatoren wurden unter identischen Reaktionsbedingungen für einen industriellen Nickel-Katalysator und einen selbst hergestellten Ruthenium-Katalysator Versuche mit Betriebszeiten von bis zu 1200 h in einem Trickle-Bed-Reaktor durchgeführt. Hierbei wurde für beide Katalysatoren das Leaching des Aktivmetalls, die Aktivität und Selektivität des Katalysators und der Zeitpunkt der Desaktivierung untersucht. Beide Katalysatoren zeigten unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($\text{Liquid-Hourly-Space-Velocity} = 1 \text{ h}^{-1}$ (LHSV), $p(\text{H}_2) = 100 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $c(\text{Glucose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $\dot{V}(\text{H}_2) = 23 \text{ l/h}$) hohe Umsätze an Glucose von über 99 % und hohe Selektivitäten zu Sorbit von nahezu 99 %.^[5] Für den industriellen Nickel-Katalysator fällt der Umsatz an Glucose nach ca. 770 h unter 98 % und erst nach 1080 h für den präparierten Ruthenium-Katalysator. Die Desaktivierung des Nickel-Katalysators wird durch den ständigen Austrag von Nickel aus dem Katalysator verursacht. Mit dem Leaching verbunden sind außerdem Veränderung der Katalysatoroberfläche, der Nickel-Partikelgröße und des Metallgehalts.^[5] Im Gegensatz hierzu kann für den Ruthenium-Katalysator innerhalb

der Nachweisgrenzen kein Leaching der Aktiv-Komponente und keine Veränderungen der Ruthenium-Partikelgröße und der Katalysatoroberfläche festgestellt werden.^[5]

Für die Hydrierung von Glucose wurden eine Vielzahl von kinetischen Untersuchungen an unterschiedlichen Katalysatorsystemen und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sowohl in kontinuierlichen als auch in diskontinuierlichen Reaktoren durchgeführt.^[21,25,27,30]

Einen linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der eingesetzten Katalysatormasse wurde für einen amorphen Kobalt-Bor-Katalysator nachgewiesen.^[21]

Hierbei beträgt die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff Eins, während hinsichtlich der Glucose-Konzentration von einer Reaktionsordnung von Null ausgegangen wird, da diese keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.^[21]

Über die Modellierung der Hydrierung von Glucose an einem Raney-Nickel-Katalysator sind nur zwei Arbeiten in der Literatur bekannt.^[25,30] Beide Autoren schlagen ein Modell auf der Basis eines Rideal-Eley-Mechanismusses vor, in welchem die Hydrierungsreaktion zwischen molekular bzw. atomar adsorbiertem Wasserstoff und nicht adsorbierter Glucose erfolgt.^[25,30]

Brahme *et al.* geht in seinem Modell von molekular adsorbiertem Wasserstoff aus und nimmt die Desorption von Sorbit von der Katalysatoroberfläche als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an.^[30] Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz wiedergegeben:

Gleichung 2-1:

$$r = \frac{k \cdot K_{H_2} \cdot c_{H_2} \cdot c_G}{1 + K_{H_2} \cdot c_{H_2} + K_S \cdot c_S}$$

mit r = Reaktionsgeschwindigkeit

k = Geschwindigkeitskonstante

K_i = Adsorptionskonstante der Komponente i

c_i = Konzentration der Komponente i

Indizes G = Glucose; H_2 = Wasserstoff; S = Sorbit

Anhand dieses Modells wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu $k = (1,5 \pm 0,3) \text{ h}^{-1}$, bei einer Temperatur von 98 °C und einer eingesetzten Katalysatormasse von 10 g/L, bestimmt. Die Adsorptionskonstanten von Wasserstoff und Sorbit betragen $K_{H_2} = (138,4 \pm 56,5) \text{ l/mol}$ und $K_S = (0,7 \pm 0,3) \text{ l/mol}$ und für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert 61,5 kJ/mol im Temperaturbereich zwischen 78 °C und 98 °C berechnet.^[30]

Wisniak *et al.* untersuchte ebenfalls die Hydrierung von Glucose an einem Raney-Nickel-Katalysator. Durch eine Variation der Rührergeschwindigkeit wurden äußere Stofftransport-

effekte ausgeschlossen, da oberhalb einer Rührergeschwindigkeit von 900 U/min kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde.^[25]

Eine Auftragung des Logarithmus der Glucosekonzentration gegen die Zeit ergab, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, eine Gerade; demzufolge geht der Autor von einer Reaktionsordnung von Eins hinsichtlich der Glucose aus. In seinem Modell nimmt der Autor atomar adsorbierten Wasserstoff sowie eine starke Produktadsorption an der Katalysatoroberfläche an.^[25]

Gleichung 2-2:

$$r = \frac{k \cdot K_{H_2} \cdot p_{H_2} \cdot c_G}{(1 + K_S \cdot c_S + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2}})^2}$$

mit p_i = Partialdruck der Komponente i

Die Kinetik der kontinuierlichen Glucose-Hydrierung wurde an einem Ni / SiO₂-Katalysator in einem Trickle-Bed-Reaktor im Temperaturbereich zwischen 70 °C bis 130 °C untersucht.^[27] Hier wird die Reaktion durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, in welchem die Reaktion zwischen molekular adsorbiertem Wasserstoff und adsorbierter Glucose erfolgt, beschrieben (siehe Gleichung 2-3).

Gleichung 2-3:

$$r = \frac{k \cdot K_{H_2} \cdot p_{H_2} \cdot K_G \cdot c_G}{(1 + K_G \cdot c_G + K_{H_2} \cdot p_{H_2})^2}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante wurde mit diesem Modell ein Wert von $k = 497 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ bei 130 °C ermittelt und für die Adsorptionskonstanten ergeben sich zu $K_G = 0,87 \text{ l/mol}$ und $K_{H_2} = 0,07 \text{ MPa}^{-1}$.^[27]

2.3.2 Hydrierung von Fructose und Isomaltulose

Wie alle Hydroxycarbonylverbindungen bildet auch Fructose intramolekulare Halbacetale aus, welche in wässriger Lösung, in Abhängigkeit von der Temperatur, im Gleichgewicht stehen. Im Gegensatz zur Glucose, die in wässriger Lösung fast ausschließlich in der Pyranoseform auftritt, liegt Fructose als ein Gemisch von vier zyklischen Ring- und einer offenkettigen Keto-Form vor, welche über letztere im Gleichgewicht miteinander stehen (siehe Abbildung 2-4). Hierbei ist das Verhältnis der Fructose-Tautomere abhängig von der

Temperatur; bei Raumtemperatur bilden die Tautomere β -D-Fructopyranose und β -D-Fructofuranose die Hauptanteile im Gleichgewicht (siehe Tabelle 2-2).^[31-33] Erhöht man die Temperatur einer Fructose-Lösung von 27 °C auf 80 °C, so nimmt der Anteil des β -Pyranose-Tautomers zugunsten des β -Furanose-Tautomers ab. Sowohl das α -Pyranose-Tautomer als auch die offenkettige Form liegen bei 27 °C nur in vergleichsweise geringen Mengen in wässriger Lösung vor; durch die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C wird sowohl der Anteil des α -Pyranose-Tautomers als auch der offenkettigen Form gesteigert (siehe Tabelle 2-2).^[33]

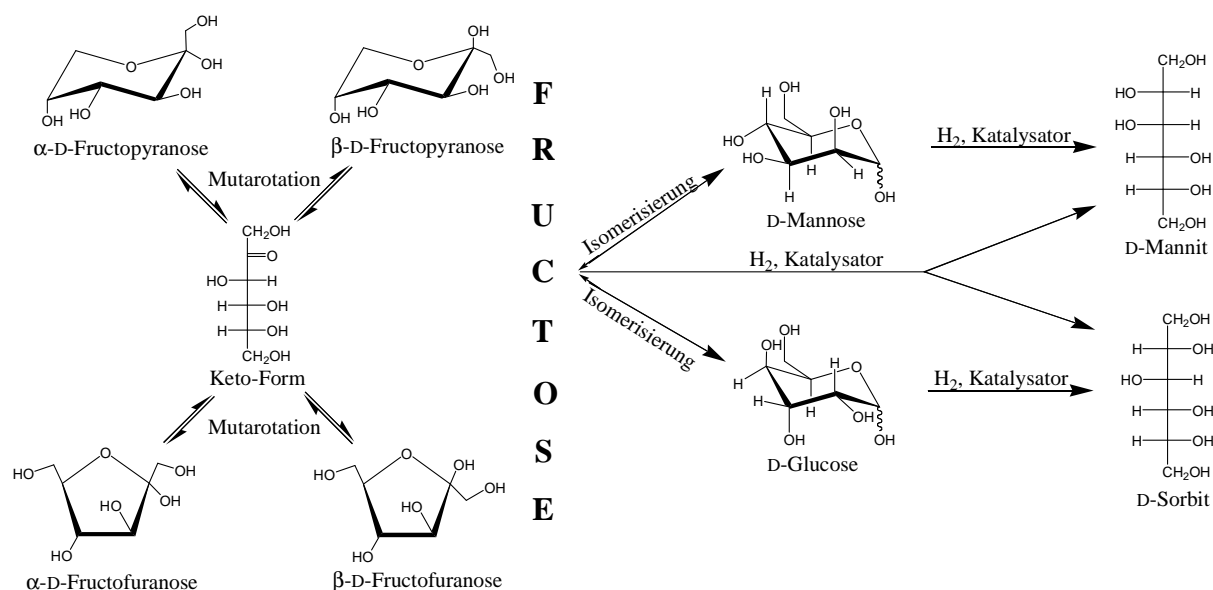


Abbildung 2-4: Reaktionsnetzwerk der Fructose-Hydrierung, bestehend aus Mutarotation, Isomerisierung und Hydrierung.

Tabelle 2-2: Anteile der unterschiedlichen Tautomeren von D-Fructose; ermittelt mittels ¹³C-NMR bei 27 °C und 80 °C.^[33]

Tautomer	Anteil [%]	
	27 °C	80 °C
α-D-Fructopyranose	Spuren	2
β-D-Fructopyranose	75	53
α-D-Fructofuranose	4	10
β-D-Fructofuranose	21	32
offenkettigen Keto-Form	—*	3

* unterhalb der Nachweisgrenze

Die Hauptprodukte der Fructose-Hydrierung sind die Zuckeralkohole Mannit und dessen Isomer Sorbit. Für die Umsetzung von Fructose ist die Auswahl der Aktivkomponente des Katalysators von besonderer Bedeutung, da allein durch die Aktivkomponente großer Einfluss auf die Produktverteilung genommen werden kann. Mit Nickel-Katalysatoren erhält man ein Isomerengemisch von Sorbit und Mannit von 1:1; setzt man hingegen Kupfer-Katalysatoren ein, so wird die Ausbeute an Mannit auf Werte zwischen 60 % bis 70 % erhöht.^[34,35] Ruthenium-Katalysatoren steigern dagegen die Ausbeute von Sorbit auf 60 %.^[36]

Für die Hydrierung von Fructose an Kupfer-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die zyklischen Ring-Formen und nicht die offenkettige Keto-Form hydriert werden.^[35] Hierbei werden die Pyranose-Formen der D-Fructose gegenüber den Furanose-Formen bevorzugt adsorbiert; allerdings werden ausschließlich die Furanose-Formen der D-Fructose hydriert. In kinetischen Untersuchungen der Fructose-Hydrierung an einem Kupfer-Katalysator wurde gezeigt, dass die Reaktion für Fructosekonzentrationen kleiner 0,3 mol/l einer Kinetik erster Ordnung bezüglich D-Fructose folgt und bei Werten über 0,8 mol/l die Reaktionsordnung zu nullter Ordnung wechselt. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff wird durch die Änderung der Fructosekonzentration nicht beeinflusst und beträgt für beide Konzentrationen jeweils Eins.

Für den Reaktionsmechanismus der Fructose-Hydrierung an Kupferkatalysatoren wird angenommen, dass zunächst eine ionisierte Furanose-Form (α - oder β -Fructofuranose) auf der Kupferoberfläche adsorbiert, welche durch einen Angriff einer kupferhydridähnlichen Spezies am anomeren Kohlenstoffatom der Fructose unter Inversion der Konfiguration hydriert wird (siehe Abbildung 2-5). Die Inversion am anomeren C-Atom führt dazu, dass β -D-Fructofuranose zu Mannit und α -D-Fructofuranose zu Sorbit hydriert wird.^[35]

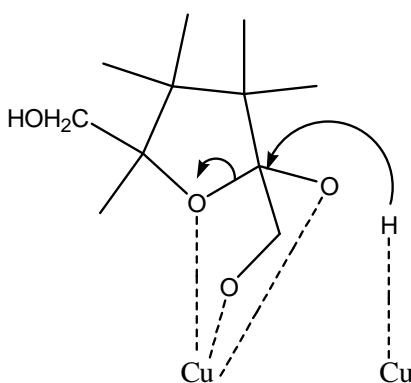


Abbildung 2-5: Postulierte Oberflächenreaktion der Hydrierung von D-Fructose.^[35]

Auch für Ruthenium-Katalysatoren wird von einer bevorzugten Hydrierung der zyklischen Ring-Formen ausgegangen, wobei insbesondere die Furanose-Formen der Fructose hydriert werden.^[36] Die Bevorzugung bestimmter Tautomere für die Hydrierung von Fructose wird auf die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der einzelnen Tautomere mit der Katalysator-Oberfläche zurückgeführt, wodurch sich auch für jedes adsorbierte Tautomer der Fructose spezifische Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hydrierung ergeben.^[35,36] So adsorbieren die Pyranose-Formen am Katalysator ohne hydriert zu werden, während bei adsorbierten Furanose-Formen eine Umsetzung erfolgt. Hierbei ist die Stärke der Adsorption für alle Tautomere vergleichbar. Dies beeinflusst jedoch nicht die Hydrierrate, da die Geschwindigkeit der Mutarotation zwischen den einzelnen Tautomeren sehr viel schneller ist, als die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass das Mutarotationsgleichgewicht nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. In der Literatur wird für die Hydrierung von Fructose an einem Ruthenium-Katalysator eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Fructose festgestellt, während hinsichtlich Wasserstoff eine Teilreaktionsordnung von Null ermittelt wurde.^[36] Als Mechanismus wird ein Rideal-Eley-Mechanismus mit dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff am Aktivzentrum vorgeschlagen.^[25,36]

Abgesehen von den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Patenten zur Hydrierung von Isomaltulose findet man nur eine weitere Arbeit,^[14-16,37] in der die Umsetzung von Isomaltulose mit Wasserstoff in einem diskontinuierlichen Reaktor untersucht wurde.^[36] Hier wurden Versuche zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Isomaltulose und D-Fructose durchgeführt. Es konnte kein Unterschied zwischen der Reaktionsrate der D-Fructose und der Fructosid-Einheit der Isomaltulose festgestellt werden. Allerdings wird eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von zwei in der Hydrierung von Fructose durch Zugabe von Methyl- α -D-glucopyranose zu der Reaktionslösung beschrieben. Daraus wird geschlossen, dass Isomaltulose sowohl über den glycopyranosidischen Teil als auch über den fructofuranosidischen Teil an die aktiven Ruthenium-Zentren bindet. Dies bedeutet nach Auffassung der Autoren, dass für die Hydrierung von Isomaltulose nur die Hälfte der Adsorptionsplätze eines Ruthenium-Partikels zur Adsorption von hydrieraktiven Spezies genutzt wird.^[36]

2.4 Heterogene Mehrphasenreaktionen

Reaktionen, in welchen ein gasförmiger und ein flüssiger bzw. ein in einer Flüssigkeit gelöster Stoff über einen Feststoff, den Katalysator, miteinander reagieren, nennt man heterogene Mehrphasenreaktionen. Diese Gas-Flüssig-Fest-Reaktionssysteme stellen eine besondere Herausforderung dar, da hier eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Vielfalt der Stofftransporteinflüsse oftmals nicht zu realisieren ist. Hier kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die entsprechenden Stofftransportmechanismen beeinflusst oder sogar limitiert werden, so dass die eigentliche Kinetik der chemischen Reaktion dadurch überlagert wird. Demzufolge ist zwischen der Mikrokinetik und der Makrokinetik einer Reaktion zu unterscheiden. Die Mikrokinetik oder auch intrinsische Kinetik beschreibt die reine Kinetik der chemischen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche. In der Makrokinetik wird neben der Kinetik der chemischen Reaktion auch die Kinetik der Transportvorgänge an den Phasengrenzflächen berücksichtigt. Die einzelnen Schritte einer heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktion sind im folgendem kurz zusammengefasst und in Abbildung 2-6 dargestellt.^[2,38]

- 1 Stoffübergang des gasförmigen Edukts aus der Gasphase über die Gas-Flüssig-Phasengrenze in die Flüssigkeit.
- 2a Diffusion der Edukte durch die Flüssig-Fest-Phasengrenze zum Katalysator (Filmdiffusion).
- 2b Diffusion der Edukte innerhalb der Poren des Katalysators bis hin zum Aktivzentrum (Porendiffusion).
- 3 Adsorption der Edukte an der katalytisch aktiven Oberfläche.
- 4 Chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche.
- 5 Desorption des Produktes.
- 6a Diffusion des Produktes innerhalb der Poren des Katalysators an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels (Porendiffusion).
- 6b Diffusion der Produkte durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in die Hauptphase der Flüssigkeit (Filmdiffusion).
- 7 Konvektion des Produktes in der Hauptphase der Flüssigkeit.

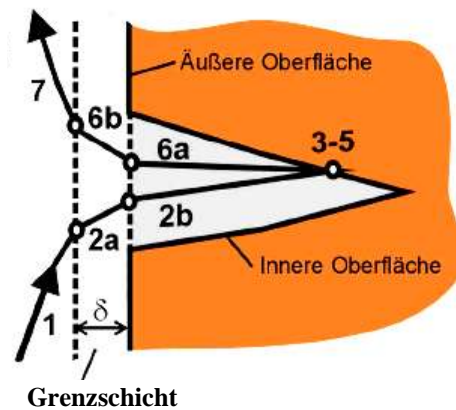


Abbildung 2-6: Ablauf einer heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktion.^[39]

2.5 Trickle-Bed-Reaktor

Ein Trickle-Bed-Reaktor ist ein typischer 3-Phasen-Reaktor (Gas-Flüssig-Fest), in dem die Flüssigphase über das fest installierte Katalysatorbett rieselt (engl. to trickle = rieseln). Die Gasphase stellt, auf das Volumen bezogen, im Vergleich zur Flüssigphase die Hauptphase dar und umspült die mit der Flüssigphase benetzte Katalysatorschüttung (siehe Abbildung 2-8). Hierbei fließt der Flüssigkeitsstrom zweckmäßig immer von oben nach unten durch den Reaktor, während der Gasstrom entweder in gleicher (cocurrent downflow) oder entgegengesetzter (countercurrent) Richtung zur Flüssigphase durch den Reaktor geleitet werden kann (siehe Abbildung 2-7). Letztere Prozessführung wird vor allem in Fällen eingesetzt, in denen eine hohe Triebkraft für den Übergang zwischen Gas- und Flüssigphase benötigt wird. Hier sind jedoch die Volumenströme der Gas- und Flüssigphase limitiert, da die Strömungen gegeneinander wirken. Hierdurch kann es entweder zur Flutung des Katalysatorbetts bei einem zu hohen Volumenstrom der Flüssigphase, aufgrund der entgegenströmenden Gasphase, oder zur Austragung der Flüssigphase über den Reaktorkopf bei einem zu hohen Volumenstrom der Gasphase kommen. Im Allgemeinen wird die Gleichstromführung (cocurrent downflow) der Reaktanden bevorzugt, da hier, im Gegensatz zur Gegenstromführung (countercurrent), keine Limitierung in Gas- und Flüssigkeitsdurchsätzen auftreten können. Aufgrund seiner einfachen Bauweise werden Trickle-Bed-Reaktoren für eine Vielzahl von Prozessen von Gas-Flüssig-Reaktionen eingesetzt.^[40]

Durch Einstellen verschiedener Verhältnisse von Gas- und Flüssigkeitsströmen werden

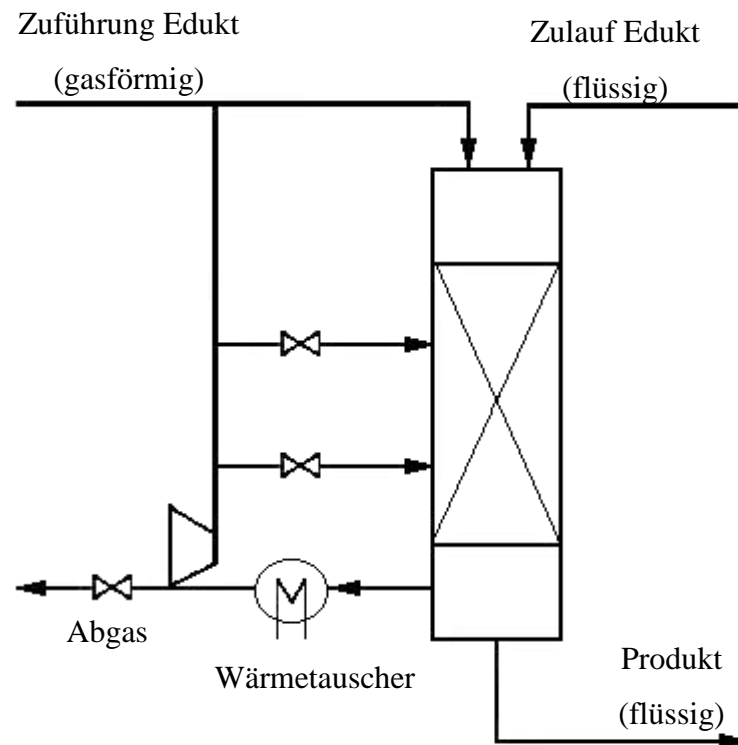


Abbildung 2-7: Skizze eines Trickle-Bed-Reaktors im Gleichstrom-Betrieb (cocurrent downflow).

unterschiedliche Betriebsweisen des Trickle-Bed-Reaktors erreicht. Diese sind im Einzelnen der Trickle-Flow oder auch Gas-Continuous-Flow, der Spray- oder Mist-Flow und der Puls-Flow. Der Trickle-Flow zeichnet sich dadurch aus, dass bei kleinen Flüssigkeits- und Gasströmen die Flüssigphase über die Katalysatorpackung in einem dünnen Film rieselt. Hierbei füllt die Gasphase die Leerräume zwischen den Katalysatorpartikeln aus und stellt somit die kontinuierliche Phase dar (siehe Abbildung 2-8 a). Für kleine Flüssigkeits- und große Gasströme tritt der so genannte Spray- oder Mistflow ein. In diesem Strömungszustand wird die Flüssigkeit in kleinen Tropfen von der Gasphase mitgerissen (siehe Abbildung 2-8 c). Durch Einstellen von großen Gas- und Flüssigkeitsströmen tritt der Pulse-Flow ein. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass die Flüssigkeit in periodischen Abständen die Hohlräume zwischen den Katalysatorpartikeln ausfüllt und daher einen lokalen Druckanstieg in der Gasphase verursacht. Der Druck in der Gasphase steigt soweit an, bis dieser groß genug ist, um die Flüssigkeitspfropfen zu zerstören und somit die Flüssigkeit weiter durch den Reaktor fließen kann (siehe Abbildung 2-8 b). Wenn man den Durchfluss an Flüssigkeit weiter steigert, gelangt man zu einem Strömungszustand, in dem die Flüssigphase die kontinuierliche Phase darstellt und die Gasphase in kleinen Blasen durch diese mitgeführt wird (siehe Abbildung 2-8 d).^[40]

In den meisten industriellen Applikationen werden Trickle-Bed-Reaktoren unter erhöhtem Druck im Trickle-Flow-Modus eingesetzt, in welchem das eingesetzte Gas im deutlichen Überschuss vorliegt. Daraus ergeben sich hydrodynamische und thermodynamische Vorteile: Durch die große Gasmenge wird einerseits eine bessere Verteilung der Flüssigkeit im Reaktor erreicht und die Austauschfläche zwischen den beiden Phasen nimmt zu. Andererseits lässt sich die Reaktionswärme, durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase, besser abführen und dadurch die Reaktortemperatur besser kontrollieren. Die Betriebsweise des Trickle-Bed-Reaktors unter erhöhtem Druck hat ebenfalls thermodynamische Gründe; hierdurch wird der Stoffübergang zwischen der Gas- und Flüssigphase gesteigert und damit erhöht sich die Konzentration der Gasphase in der Flüssigkeit. Das überschüssige Gas wird hierbei im Kreislauf geführt und nach Abkühlen und erneutem Komprimieren wieder in den Reaktor eingespeist.

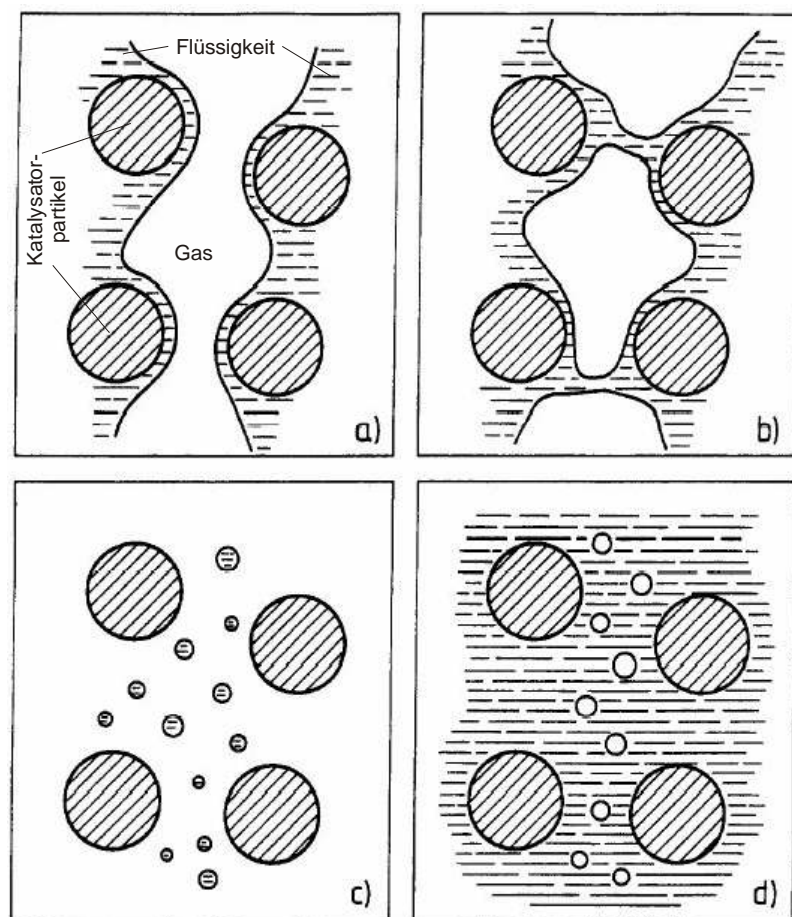


Abbildung 2-8: Strömungsarten im Trickle-Bed-Reaktor (a) Trickle-Flow, b) Pulse-Flow, c) Spray-Flow, d) Downward-Bubble-Flow.^[41]

In einem Trickle-Bed-Reaktor sind der Umsatz und die Selektivität nicht nur von der Reaktionskinetik, dem Druck und der Temperatur, sondern auch von der Hydrodynamik des

Reaktors abhängig. Die Hydrodynamik hat einen entscheidenden Einfluss auf die Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Reaktors und wirkt sich direkt auf den Katalysator-Ausnutzungsgrad aus. Durch eine ungleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung kann es zu einer unvollständigen Benetzung der Katalysatorschüttung kommen; dadurch kann der Katalysator-Ausnutzungsgrad negativ beeinflusst werden.^[42] Eine unvollständige Benetzung der Katalysatorschüttung kann insbesondere bei sehr geringen Flüssigkeitsdurchsätzen auftreten. Ferner kann durch die Auswahl eines nicht geeigneten Flüssigkeitsverteilers oder durch nicht optimierte technische Größen, wie z.B. das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Reaktors sowie von Reaktorinnen- zu Katalysatorpelletdurchmesser, die Benetzung der Katalysatorschüttung gestört werden. Um diese Effekte von nicht benetzten Reaktorinnen- und/oder Katalysatorbereichen zu verhindern, ist das Design des Flüssigkeitsverteilers sowie das Einhalten der entsprechenden Größenverhältnisse von großer Bedeutung.^[40,42]

Daher wird bei der Auslegung von Trickle-Bed-Reaktoren auf Kenngrößen wie den Liquid Holdup (ein Maß für die in der gesamten Katalysatorschüttung vorhandene Flüssigkeit), den Druckverlust über die Schüttung, die Verteilung der Gas- und Flüssigphase oder die Masse- und Wärmeübergangskoeffizienten zurückgegriffen.^[43-45] Die eingesetzten industriellen Reaktoren sind zwischen 5 und 30 m hoch; in diesen liegt die Katalysatorschüttung entweder in mehreren oder in einem einzigen Bett vor.^[40,42] Der Durchmesser des Reaktors wird durch die gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über den Reaktorquerschnitt limitiert und überschreitet meist nicht einen Wert von 4 bis 5 m.^[40,42] Damit liegt das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Reaktors (H_r/D_i) im Allgemeinen zwischen 5 und 25.^[40,42] Die Trickle-Bed-Reaktoren, die im Labormaßstab eingesetzt werden, haben einen Durchmesser von 0,03 bis 0,2 m und können eine Länge von mehreren Metern erreichen.^[40,42] In diesen Maßstäben kann das Verhältnis von Reaktorinnen- zu Katalysatordurchmesser (D_i/d_k) nicht vernachlässigt werden und sollte über einem Wert von $D_i/d_k = 10$ liegen.^[40] Wenn dies nicht gegeben ist, kann es aufgrund des Unterschiedes der Struktur der Packung in Nähe der Reaktorwand im Vergleich zum Kern der Packung zu Randgängigkeit der Flüssigkeit kommen, was sich dann in geringeren Umsätzen widerspiegelt. In den industriell genutzten Reaktoren liegt das Verhältnis von Reaktorinnen- zu Katalysatordurchmesser meist zwischen 100 und 1000, um hier die Effekte der Randgängigkeit der Flüssigkeit sicher ausschließen zu können.^[40,42]

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss unterschiedlicher Ruthenium-Trägerkatalysatoren auf den Umsatz und die Selektivität in der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor untersucht werden. Hierbei soll überprüft werden, inwieweit sich die Ergebnisse der Fructose-Hydrierung auf die Hydrierung von Isomaltulose für den gleichen Ruthenium-Katalysator übertragen lassen und welche Katalysatoreigenschaften hierbei eine Rolle spielen.

Für die Durchführung der Versuche sollen Ruthenium-Katalysatoren mit einem Metallgehalt von 1 Ma.% nach der Imprägnierungs-Methode über Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$) auf unterschiedlichen oxidischen Trägermaterialien hergestellt werden. Der Metallgehalt richtet sich hierbei nach den in der industriellen Zuckerhydrierung sowie meist in der Literatur verwendeten Metallgehalten.^[5,14-16,28,36,46] Zudem ist Ruthenium im Vergleich zu Nickel, welches vorwiegend als Hydriermetall in der Hydrierung von Zuckern verwendet wird, erheblich teurer. Dies wird jedoch durch den wesentlich geringeren Metallgehalt und die niedrigeren Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) der Ruthenium-Katalysatoren (0,3 Ma.% bis 1,0 Ma.%) gegenüber den Nickel-Katalysatoren (50 – 80 % für Nickel/Träger- sowie Raney-Nickel-Katalysatoren) ausgeglichen. Im Vordergrund der Katalysatorträger-variation stehen unterschiedliche Aluminiumoxide, welche ebenfalls bevorzugt in der industriellen Katalysatorherstellung eingesetzt werden.

Zum Vergleich der Katalysatoreigenschaften der Ruthenium-Katalysatoren sollen diese mittels physikalisch-chemischer Methoden, wie z.B. N_2 -Physorption (spezifische Katalysatoroberfläche (BET) und Porengrößenverteilungen (BJH)), hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) und Wasserstoff-Chemisorptionsmessungen (jeweils Ruthenium-Partikelgröße), optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Metallgehalt) sowie Photoelektronenspektroskopie (XPS, Oxidationsgrad des Rutheniums) untersucht werden.

Alle hergestellten Katalysatoren wurden zunächst sowohl in der Hydrierung von Fructose als auch in der Hydrierung von Isomaltulose unter identischen Reaktionsbedingungen getestet, um den Einfluss der unterschiedlichen Trägermaterialien auf Umsatz und Selektivität zu untersuchen. Für die Hydrierung von Fructose wurde zusätzlich für alle Katalysatoren die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur bestimmt. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse des Einflusses der Temperatur sollten dann an

ausgewählten Katalysatoren in der Hydrierung von Isomaltulose im Batch-Reaktor überprüft werden.

Zum Vergleich der Katalysator-Performance in unterschiedlichen Reaktorsystemen wurde für die Fructose-Hydrierung ein Katalysator aus den Ergebnissen im Batch-Reaktor ausgewählt und dessen Umsatz- und Selektivitäts-Verhalten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur im Trickle-Bed-Reaktor untersucht. In der Hydrierung von Isomaltulose wurden verschiedene Ruthenium-Katalysatoren auf der Basis von Aluminiumoxid-Trägern unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Hieraus sollte ein Katalysator anhand der Auswahlkriterien Umsatz, Selektivitäts-Verhalten und Katalysatorstandzeit ausgesucht werden. An dem ausgewählten Katalysator sollen weitere Variationen der Reaktionsbedingungen, wie z.B. Druck, Anfangskonzentration der Isomaltulose und der LHSV, durchgeführt werden und deren Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität bestimmt werden. Ferner soll in einer Langzeituntersuchung die Stabilität und die Desaktivierung dieses Katalysators im Trickle-Bed-Reaktor untersucht werden.

Zum besseren Vergleich der Ergebnisse der Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor in der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose sollen Verweilzeiten für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten der Zuckerlösung im Trickle-Bed-Reaktor gemessen werden. Ferner soll die Hydrodynamik des Reaktors im Bezug auf das Verhalten der Gas- und Flüssigphase in einem Glas-Trickle-Bed-Reaktor optisch überprüft werden. Hierzu wird ein Glasreaktor mit den Abmessungen des Stahlreaktors gebaut und mit eingefärbten Zuckerlösungen betrieben, um Effekte wie Kanalbildung, Benetzung des Trägers und Rückvermischung beobachten zu können.

Mit den Ergebnissen aus der Variation der Reaktionsbedingungen und aus den Untersuchungen zur Verweilzeit des Trickle-Bed-Reaktors soll versucht werden, die Kinetik der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor mit Hilfe eines einfachen Modells zu beschreiben.

4 Experimenteller Teil

Für die Präparation der Katalysatoren wurde Rutheniumacetylacetonat (Reinheit: 97 %, Fluka) und wasserfreies Toluol über Molsieb (Reinheit: 99,7 %, Fluka) verwendet. Die Aktivierung der Katalysatoren und die Durchführung der Experimente erfolgte mit Gasen der Firma Westphalen mit einer Reinheit von jeweils 5.0 (99,999 %; Wasserstoff, Stickstoff und Argon).

Das für die Analytik verwendete Reinstwasser wurde an einer Milli-Q-Anlage der Firma Millipore entnommen. Zur Identifizierung von Nebenprodukten wurden folgende Reagenzien verwendet: Glycerin (Reinheit >99 %), Glycerinaldehyd (Reinheit 95 %), Dihydroxyacetone (Reinheit: 97 %), Formaldehyd (37 Ma.% in Wasser), 5-Hydroxymethylfurfural (Reinheit: >95 %), Maltotriose (Reinheit: >95 %), Maltit (Reinheit: >98 %) und Glucose (Reinheit: >99 %) jeweils von Sigma Aldrich. Weitere Substanzen zur Identifizierung von Nebenprodukten (Trehalulose (Reinheit: >99 %), Isomelezitose (Reinheit: >99 %), Erythrit (Reinheit: >99 %), Isomaltose (Reinheit: >99 %)) und die für die Durchführung der Versuche benötigten Zucker (Fructose und Isomaltulose) wurden von der Firma Südzucker zur Verfügung gestellt.

Als Inertmaterial zur Fixierung der Katalysator- bzw. Trägerschüttung innerhalb des Trickle-Bed-Reaktors wurde die Keramikfaserwolle Alsitra Wolle 1260 (48 % Aluminiumoxid, 52 % Siliziumdioxid, Rath GmbH) mit einem Faserdurchmesser von 2 – 3 µm verwendet.^[47]

4.1 Katalysatorpräparation

Im Folgenden ist die Präparationsvorschrift aller präparierten Katalysatoren exemplarisch an einem Beispiel dargestellt. Diese wurde bei Bedarf auf größere oder kleinere Katalysatormengen umgerechnet. Für die Präparation der Katalysatoren wurden folgende Träger in Form von Formkörpern (Kugeln bzw. Pellets) verwendet: ein γ -Aluminiumoxid (KataLeuna, Al₂O₃_A, Kugeln, Kornfraktion $d_p = 2 - 4$ mm, Chargen-Nr.: Y40753), ein Boehmit (Sasol, Al₂O₃_B, Kugeln, $d_p = 1$ mm, Chargen-Nr.: KA363), ein kohlenstoffbeschichtetes Silizium-Aluminium-Mischoxid (KataLeuna, Al₂O₃/SiO₂/C, Kugeln, $d_p = 2 - 4$ mm, Chargen-Nr.: Y40356), ein kohlenstoffbeschichtetes γ -Aluminiumoxid (KataLeuna, Al₂O₃/C, Kugeln,

$d_p = 2 - 4$ mm, Chargen-Nr.: Y37699), ein Siliziumdioxid (Alfa Aesar, SiO_2 , Pellets, $d_p = 2 - 6$ mm, Chargen-Nr.: F42N37) und ein Titandioxid mit einer Zusammensetzung von 75 % Anatas und 25 % Rutil (Degussa/Evonik, TiO_2 , Pellets, Abmessungen 1×5 mm, Chargen-Nr.: CPCAT 6/1323).

4.1.1 Präparation der Katalysatoren über Rutheniumacetylacetonat

Die Präparation der Katalysatoren erfolgt auf den Formkörpern des Trägers durch Imprägnieren mit einer Rutheniumacetylacetonat-Lösung bei Raumtemperatur (RT). Hierzu wurde Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 3,94 g, 9,89 mmol) in einem 1 l Becherglas vorgelegt und in 252 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Der Träger (99,00 g) wurde in 177 ml wasserfreiem Toluol suspendiert und solange mit einem Glasstab umgerührt, bis keine Blasenbildung mehr zu erkennen war (ca. 15 min). Zur Trägersuspension wurde unter Rühren langsam das gelöste Rutheniumacetylacetonat zugegeben und das Becherglas mit 10 ml Toluol ausgespült. Die Rutheniumacetylacetonat-Träger-Suspension wurde für 10 min gerührt und anschließend zum Eindampfen bei RT stehen gelassen. Um eine homogene Verteilung des Rutheniumacetylacetonats über den Zeitraum bis zum vollständigen Verdampfen des Toluols zu gewährleisten, wurde die Suspension von Zeit zu Zeit umgerührt.

Nach vollständigem Eindampfen des Toluols erfolgte die Aktivierung des Katalysators in einem Formierofen in zwei Schritten. Zunächst wurde der Katalysator in einem Stickstoffstrom ($\dot{V}(\text{N}_2) = 100$ ml/min) mit einer Heizrate von 1 K/min auf 250 °C aufgeheizt und diese Temperatur für zwei Stunden konstant gehalten. Nach Abkühlen auf RT wurde der Katalysator in einem reinen Wasserstoffstrom ($\text{H}_2 = 100$ %, $\dot{V}(\text{H}_2) = 220$ ml/min) mit einer Heizrate von 5 K/min auf eine Temperatur von 350 °C aufgeheizt und die Temperatur für drei Stunden konstant gehalten.^[5] Für die Versuche im Trickle-Bed-Reaktor erfolgte die Aktivierung *in-situ* (siehe Kapitel 4.3.3).

4.1.2 Aktivierung der Katalysatoren

Zur Formierung der präparierten Katalysatoren standen Röhrenöfen (Horst GmbH, Lorsch) mit beheizbarem Edelstahlmantel zur Verfügung (Fließbild siehe Anhang A-8-1, maximale

Temperatur des Ofens 800 °C). Der zu behandelnde Katalysator wurde in einem aus Quarzglas bestehendem Formierrohr auf einer eingebauten Quarzglasfritte (Frittenporosität 0), welche, um ein Verstopfen der Quarzglasfritte zu verhindern, mit einer Schicht Glaswolle (Roth GmbH) bedeckt wurde, platziert. Die Formierrohre wurden in den Ofen geschoben und an die Gasversorgung angeschlossen. Über die Gasversorgung war es möglich, während der Formierung einen kontinuierlichen Gasstrom (Stickstoff oder Wasserstoff) über Rotameter (Airflow Series) einzustellen.

Zur Überwachung der am Heizregelinstrument programmierten Heizrampen und der zu erreichenden Temperaturen im Inneren der Katalysatorschüttung wurde ein Thermoelement (Pt-100, Horst GmbH, Lorsch) in der Mitte der Katalysatorschüttung platziert. Die Temperaturverläufe während der Formierung des Katalysators wurden über eine Software aufgezeichnet, so dass ein Vergleich der Ist-Temperatur in der Katalysatorschüttung mit der am Ofen vorgegebenen Soll-Temperatur möglich war. Hierbei war die Ist-Temperatur im Bereich von 5 – 10 K geringer als die Soll-Temperatur.

4.1.3 Zusammenfassung aller hergestellten Katalysatoren

In Tabelle 4-1 sind alle präparierten Katalysatoren auf den entsprechenden Trägern und deren Bezeichnung zusammengefasst. Hierbei setzt sich die Bezeichnung der Katalysatoren wie folgt zusammen: An erster Stelle steht das Aktivmetall gefolgt von der theoretischen Beladung in Massenprozent und dem Träger.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung aller hergestellten Katalysatoren auf oxidischen Trägern und deren Bezeichnung.

Träger	Modifikation	Hersteller	Bezeichnung
Al ₂ O ₃ _A	γ-Al ₂ O ₃	KataLeuna	Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A
Al ₂ O ₃ _B	Boehmit	Sasol	Ru 1 / Al ₂ O ₃ _B
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C	γ-Al ₂ O ₃ /amorph	KataLeuna	Ru 1 / Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C
Al ₂ O ₃ /C	γ-Al ₂ O ₃	KataLeuna	Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C
SiO ₂	amorph	Alfa Aesar	Ru 1 / SiO ₂
TiO ₂	Anatas/Rutil	Degussa	Ru 1 / TiO ₂

4.2 Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren

4.2.1 Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Die Bestimmung der Partikelgrößen der reduzierten Katalysatoren erfolgte mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) und wurden im Bereich Anorganische Chemie am Fritz-Haber-Institut Berlin an einem Philips CM 200 (Beschleunigungsspannung 200 kV) durchgeführt. Zusätzlich wurden Aufnahmen an einem JEOL JEM-3010 (Beschleunigungsspannung 300 kV) des Fachbereichs für Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt aufgenommen.

Für die TEM-Untersuchungen wurde das Probenmaterial zu einem feinen Pulver gemörst, für 15 min im Ultraschallbad in wasserfreiem Methanol dispergiert und anschließend bis zum Erreichen einer leichten Trübung verdünnt. Diese Lösung wurde anschließend auf ein 3,2 mm Kupferdrahtnetz (Plano GmbH, Wetzlar), welches mit einem Kohlenstofffilm beschichtet war, getropft und dieses in den Probenhalter eingebaut.

Die resultierenden TEM-Aufnahmen wurden digital mittels *Digital Micrograph* verarbeitet und die Partikel, nach Kalibrierung der Längeneinheit, mit dem Programm *Lince* vermessen. Unter der Annahme einer sphärischer Partikelform wurden möglichst viele Partikel (~150) vermessen, um einen aussagekräftigen Mittelwert berechnen zu können.

4.2.2 Bestimmung der Oberfläche und der Porengröße der Träger

BET-Oberflächen (Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller) und BJH-Porengrößen (Porengrößen nach der Methode von Barret, Joyner und Halenda) wurden an einer Autosorb 3B (Quantachrome) mit Stickstoff als Adsorptionsgas durchgeführt. Um eine hohe Genauigkeit der Messung zu erhalten, wurden die Proben in eine Bürette überführt und die adsorbierten Spezies über Nacht bei 150 °C im Vakuum desorbiert. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wurde mit flüssigem Stickstoff auf –196 °C gekühlt und die Messung gestartet. Die Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen für die eingesetzten

Träger sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst und im Anhang sind die Messdaten graphisch dargestellt (siehe Abbildung A-8-4 und Abbildung A-8-5).

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen für die eingesetzten Träger.

Träger	BET-Oberfläche [m ² /g]	mittlere BJH-Porengröße [nm]	Porenradien- verteilung
Al ₂ O ₃ _A	235	7	monomodal ¹
Al ₂ O ₃ _B	164	9	monomodal
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C	334	8	monomodal
Al ₂ O ₃ /C	177	9	monomodal ¹
SiO ₂	133	13	monomodal
TiO ₂	54	34	monomodal

4.2.3 Elementaranalyse zur Bestimmung des Ruthenium-Gehaltes

Die Metallgehalte der Ruthenium-Katalysatoren wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof an einem Perkin Elmer Optima 3000XL bestimmt. Die Proben mussten hierzu in einer Mischung aus HF/HNO₃ (Verhältnis 3:5) aufgeschlossen werden, um das Ruthenium für die Analyse zugänglich zu machen. In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der Metallgehalt-Bestimmung der einzelnen Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Metallgehalt-Bestimmung mittels ICP-OES für die hergestellten Katalysatoren.

Katalysator	Metallgehalt [Ma.%]
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	0,99
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _B	1,06
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C	0,86
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C	0,99
Ru 1 / SiO ₂	0,92
Ru 1 / TiO ₂	1,04

¹ Die Träger Al₂O₃_A und Al₂O₃/C weisen in der Auftragung der Porenradienverteilung einen Peak bei ca. 4 nm auf, dieser Peak ist auf die spontane Desorption des Stickstoffs für einen relativen Druck p/p_0 zwischen 0,30 und 0,35 zurückzuführen und wird auch Stickstoffartefakt bezeichnet.^[48]

4.2.4 Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels H₂-Chemisorption

Die Messungen zur Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels Wasserstoff-Chemisorption erfolgten an einem Micromeritics ASAP 2010 und wurden bei KataLeuna GmbH Catalysts durchgeführt. Für die Wasserstoff-Chemisorptionsmessungen wurden ca. 0,5 g der Probe in eine Bürette überführt und zunächst eine Stunde bei 120 °C im Vakuum ausgeheizt. Direkt im Anschluss erfolgte die *in-situ* Reduktion des Katalysators unter den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Bedingungen. Die Messung der Wasserstoffadsorption erfolgte in zwei aufeinander folgenden Messungen nach dem statisch-volumetrischen Prinzip. Hierbei wird in der ersten Messung sowohl die Chemisorption als auch die Physisorption des Wasserstoffs auf der Katalysatoroberfläche bei einer Temperatur von 100 °C und Drücken von 50, 100, 200, 300 und 400 Torr gemessen. Zur Bestimmung des nur durch Chemisorption gebundenen Wasserstoffs wird die Probe nach Ende der ersten Messung 15 min evakuiert und anschließend nochmals die gleiche Messreihe durchgeführt. Durch Subtraktion der zweiten Messung (physisorbierter Wasserstoff) von der ersten Messung (chemi- und physisorbierter Wasserstoff) kann das chemisorbierte Wasserstoffvolumen berechnet werden.

Zur Berechnung der Ru-Partikelgröße anhand des chemisorbierten Wasserstoffvolumens werden folgende Gleichungen verwendet:^[49]

Gleichung 4-1:
$$D = \frac{N_S}{N_T}$$

mit D = Dispersion
 N_S = Metallatome an der Partikeloberfläche
 N_T = Gesamtzahl der Metallatome

Gleichung 4-2:
$$d_{Ru} = \frac{6 \cdot M \cdot \frac{1}{n_s}}{\rho \cdot N_A \cdot D}$$

mit d_{Ru} = Ru-Partikelgröße
 M = molare Masse
 $\frac{1}{n_s}$ = Platzbedarf pro Atom
 ρ = Dichte
 N_A = Avogadro-Konstante

Zur Berechnung der Dispersität und der Ru-Partikelgröße werden folgende Daten benötigt: Stöchiometrie = 1 Ru : 1 H, molare Masse $M(\text{Ru}) = 101,07 \text{ g/mol}$, Platzbedarf eines Ru-Atoms (n_s) = $0,0613 \text{ nm}^2$ und Dichte $\rho(\text{Ru}) = 12,4 \text{ g/cm}^3$. Am Beispiel des Katalysators Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ wird die Berechnung der Daten gezeigt:

$$D = \frac{N_s}{N_T} = \frac{m_p \cdot H_{2,ad} \cdot St}{\frac{m_p \cdot w_M}{M}} = \frac{1 \text{ g} \cdot 32 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 2}{\frac{1 \text{ g} \cdot 0,99 \%}{101,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \%}} = 0,65$$

mit m_p = Einwaage an Katalysator
 $H_{2,ad}$ = chemisorbierte Wasserstoffmenge
 St = Stöchiometriefaktor
 w_M = Beladung des Katalysators

$$d_{\text{Ru}} = \frac{6 \cdot M \cdot \frac{1}{n_s}}{\rho \cdot N_A \cdot D} = \frac{6 \cdot 101,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1}{0,0613 \text{ nm}^2}}{12,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,65} = 2,0 \text{ nm}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen der Dispersitäten und Ru-Partikelgrößen für die Katalysatoren sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der Ergebnisse der H_2 -Chemisorptionsmessungen und hieraus berechneter Ru-Partikelgrößen.

Katalysator	chemisorbierte Wasserstoffmenge [$\mu\text{mol} / \text{g}$]	Dispersität	Ru-Partikelgröße [nm]
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	135,2	2,53	0,5
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$	41,6	0,82	1,6
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$	32,0	0,65	2,0
Ru 1 / SiO_2	109,4	2,41	0,5
Ru 1 / TiO_2	48,2	0,94	1,4

4.2.5 Bestimmung des Oxidationsgrades der Ruthenium-Partikel

Die Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen wurden mit einem VG ESCALAB 220 iXL Spektrometer mit einer Mg K_{α} -Strahlungsquelle (1253,6 eV) am Leibnitz-Institut für Katalyse durchgeführt. Hierbei wurden die Proben ohne weitere Vorbehandlung und nach

einer *in-situ* Reduktion der Probe vermessen. Für die Durchführung der *in-situ* Reduktion war die Schleuse der Ultrahochvakuum-Kammer mit einer Gaszelle ausgerüstet, in welcher die Vorbehandlung der Katalysatoren wie bereits unter Kapitel 4.1.1 beschrieben durchgeführt werden kann. Nach erfolgter Formierung des Katalysators ist hierdurch ein Transfer der Probe zur Analysatorkammer ohne Luftkontakt möglich.

Zur Auswertung des Spektrums wurde erst eine Satellitensubtraktion und anschließend ein Untergrundabzug durchgeführt. Die hieraus resultierenden Peaks wurden mit Gauß-Lorentz-Kurven angepasst und hieraus die Bindungsenergie und die Peakfläche bestimmt. Als Referenz zur Berechnung der Bindungsenergie wurde nicht Kohlenstoff, sondern der jeweilige Hauptpeak des Kations des Trägers verwendet, d.h. die 2p-Elektronen von Ti, Si und Al (Ti = 458,8 eV, Si = 103,3 eV und Al = 74,4 eV), da sich die Peaks der Ru 3d-Orbitale und der C 1s-Orbitale überlagern. Zur Bestimmung der Oberflächenanteile wurde die Peakfläche durch die Analysator abhängige Transmissionsfunktion TKF (E_{kin}) und dem elementabhängigen Scofield-Faktor dividiert.

4.3 Durchführung der Versuche im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor

4.3.1 Durchführung der Versuche im Batch-Reaktor

Der Edelstahlreaktor der Firma Parr Instruments (USA) kann mit einem Reaktionsvolumen von 300 ml bis zu einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 350 °C betrieben werden. Als Rührer kann wahlweise ein Schaufelrührer oder Gaseintragsrührer verwendet werden, welcher über eine Magnetkupplung mit dem Rührmotor verbunden ist. Die Kontrolle der Temperatur im Reaktorinneren und der Drehzahl des Rührers von maximal 2000 U/min erfolgte über ein Steuergerät. An den Reaktor war ein Gasversorgungssystem angeschlossen, das es ermöglichte, sowohl Argon als auch Wasserstoff über ein Tauchrohr in den Reaktor einzuleiten. Zum schnellen Abkühlen des Reaktors, nach Beendigung eines Experiments, ist eine Kühlschleife in den Reaktor eingebaut, welche mit Wasser durchströmt wurde.

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Tefloneinsatz benutzt, um auszuschließen, dass die Reaktorwand katalytisch wirkt. Während eines Versuchs konnte die Temperatur über zwei zusätzliche Thermoelemente in der Gas- und Flüssigphase sowie der Druck im Inneren des

Reaktors über einen Steuerrechner verfolgt und zeitlich aufgezeichnet werden. Die Probenentnahme erfolgte in regelmäßigen Abständen unter Reaktionsbedingungen über das Tauchrohr, welches auch zur Einleitung der Gase in den Reaktor verwendet wurde. Dieses ist mit einem Filtersystem versehen, so dass durch die Probenentnahme kein Katalysator aus dem Reaktor ausgetragen wurde. Als Filter wurde eine Metallsinterfritte mit einer Maschenweite von 2 – 5 μm verwendet. Nach jeder Probenentnahme wurde der Reaktor wieder auf den Reaktionsdruck eingestellt und somit das im Tauchrohr verbliebene Reaktionsgemisch in den Reaktor zurück gespült. In Abbildung 4-1 ist ein Foto des verwendeten Batch-Reaktors und im Anhang in Kapitel 8.3.1.2 das entsprechende Fließbild dargestellt.

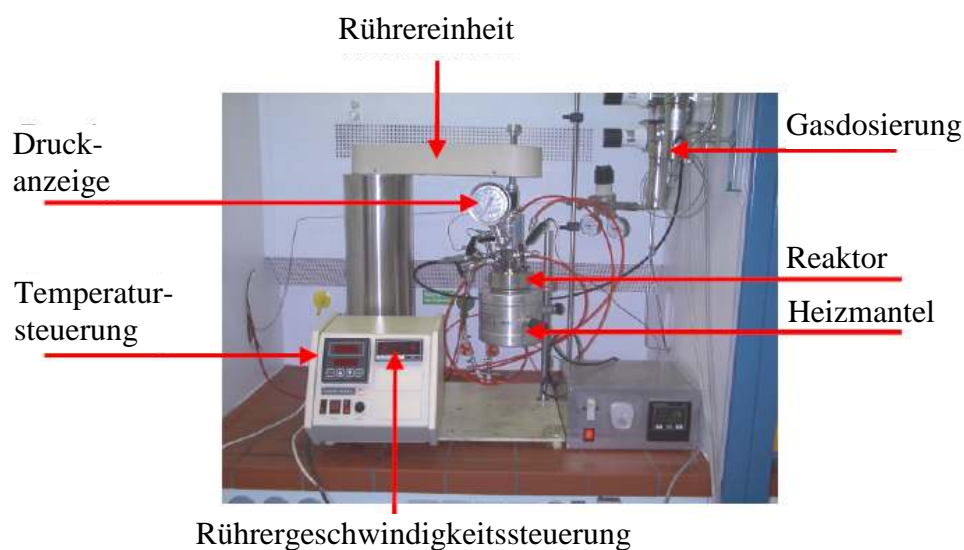


Abbildung 4-1: Foto des verwendeten Batch-Reaktors und zugehöriger Peripherie.

Für die Versuche im Batch-Reaktor wurde der Katalysator gemörsert und eine Kornfraktion von $< 63 \mu\text{m}$ ausgesiebt. Der Reaktor wurde mit 120 ml der Zucker-Lösung und der entsprechenden Menge an Katalysator befüllt und anschließend verschlossen. Zum Inertisieren des Reaktors sowie des Reaktionsgemisches wurde dieser unter Rühren vier Mal mit Argon bis zu einem Druck von 40 bar gefüllt und wieder bis auf Normaldruck entspannt. Mit dem letzten Spülvorgang wird der Druck auf 10 bar Argon abgelassen und die Heizung des Reaktors eingeschaltet. Nach dem Aufheizen auf die Reaktionstemperatur wurde wieder ein Druck von 10 bar Argon eingestellt und anschließend mit Wasserstoff der gewünschte Gesamtdruck eingestellt. Dies markiert den Reaktionsstart des Experiments, da in der Zeit bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur keine Reaktion stattfinden kann (inerte Argon-Atmosphäre). Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, wurde zunächst ein Vorlauf von 0,3 – 0,5 ml verworfen, bevor die eigentliche Probe ca. 1 ml entnommen

wurde. Die Probenentnahme erfolgt unter Reaktionsbedingungen nach 0 min, 15 min, 30 min, 60 min und darauf folgend alle 60 min bis zum Reaktionsende nach 300 min.

Innerhalb der Versuchsreihe zur Hydrierung von Isomaltulose und Fructose im Batch-Reaktor wurden die Reaktionstemperatur und die Katalysatormasse variiert. Auf die jeweils verwendeten Reaktionsbedingungen wird explizit im Text sowie in Abbildungsunterschriften und Tabellenüberschriften hingewiesen.

4.3.2 Beschreibung der Trickle-Bed-Apparatur

Die Trickle-Bed-Reaktor-Anlage der Firma Vinci Technologies (Frankreich) kann in drei Anlagenteile aufgeteilt werden. Diese sind im Einzelnen die Versorgung mit Edukten (gasförmig und flüssig), der Reaktor und die Trennung der Gas- und Flüssigphase.

Die Versorgung des Reaktors im kontinuierlichen Betrieb mit Gasen und Flüssigkeiten erfolgte über Massendurchflussregler (MFC) der Firma Brooks (Modell 5850 S) und über eine HPLC-Pumpe der Firma Sunchrom (Modell SunFlow 100). Hierbei konnte Wasserstoff über zwei verschiedene MFC's in den Bereichen 1,5 – 15,0 l/h und 5 – 100 L/h und Argon im Bereich zwischen 5 – 100 l/h dosiert werden. Die wässrigen Lösungen wurden aus einem Tank durch die HPLC-Pumpe mit einer Förderleistung von 0,6 ml/h bis 600 ml/h zugeführt. Zusätzlich wurde die Förderleistung durch eine Waage unter dem Edukttank über Massen- und Zeitdifferenzen überprüft.

Der Reaktor bestand aus einem Rohr aus rostfreiem Stahl (Typ SS 316) mit einem Innendurchmesser von 1,6 cm, einer Länge von 34,5 cm und einem Volumen von 69 cm³. Dieser konnte durch einen Heizmantel bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von 20 – 500 °C und unter Druck bis maximal 200 °C bei einem Maximaldruck von $p_{\max} = 150$ bar betrieben werden. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte über jeweils zwei Thermoelemente auf der Außenseite und im Inneren des Reaktors. Die Edukte konnten entweder in Gleichstromführung von oben nach unten (cocurrent downflow) oder umgekehrt von unten nach oben (cocurrent upflow) durch den Reaktor geführt werden. Nach Verlassen des Reaktors wurden Gas- und Flüssigkeitsstrom über einen Wärmetauscher gekühlt und im Gas-Flüssig-Abscheider getrennt. Hierzu wurde die wässrige Lösung durch einen Flüssigkeitsstandregler auf einem konstanten Flüssigkeitsniveau zwischen 12 % bis 100 % des Volumens des Gas-Flüssig-Abscheiders gehalten, um eine vollständige Trennung von Gas- und Flüssigphase zu gewährleisten. Der Flüssigkeitsstrom wurde dann über ein

Druckminderventil auf 8,5 bar entspannt und durch ein Motorregelventil (Fa. Kämmer) zum Produkttank geleitet. Der Gasstrom wurde ebenfalls über ein Druckminderventil auf 10 bar entspannt und durch ein zweites Motorregelventil (Fa. Kämmer) abgelassen, welches den Gesamtdruck über den Gasstrom in einem Bereich zwischen 0 – 150 bar regelt.

Ein vereinfachtes Schema sowie ein Foto der Apparatur im Labormaßstab ist in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 dargestellt. Zusätzlich ist im Anhang in Kapitel 8.3.1.3 ein genaues Fließbild der Apparatur beigefügt.

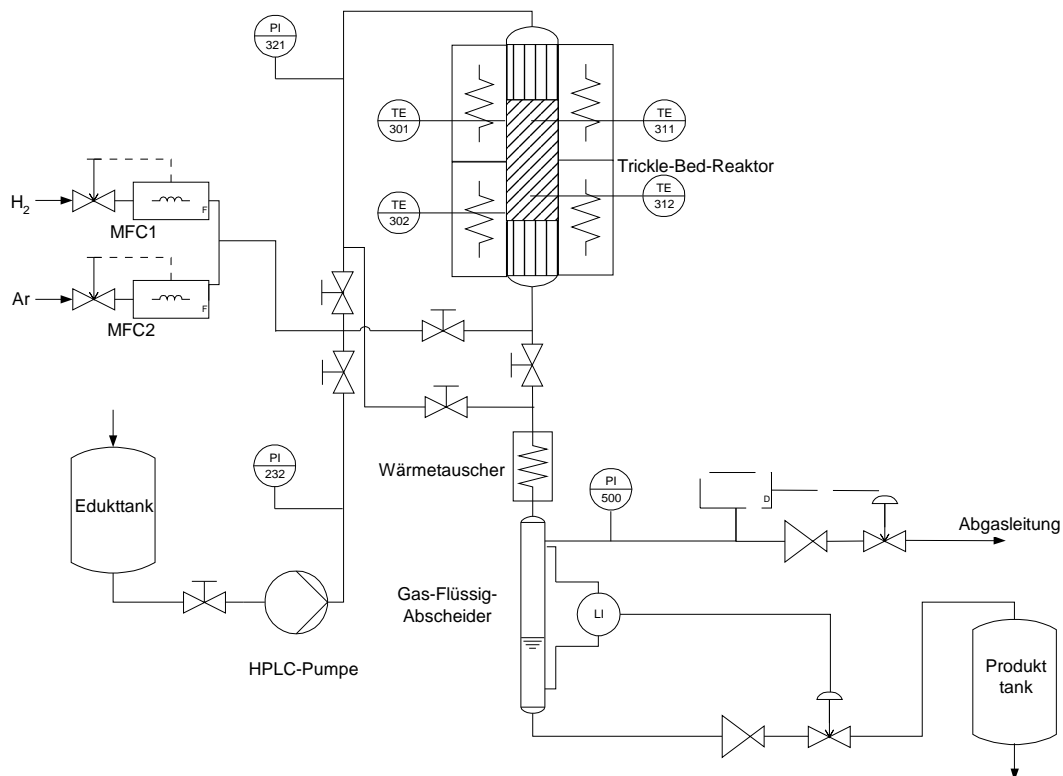


Abbildung 4-2: Vereinfachtes Fließschema der Trickle-Bed-Anlage.



Abbildung 4-3: Foto der Trickle-Bed-Anlage im Labormaßstab.

4.3.3 Durchführung der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Trickle-Bed-Reaktor für die Hydrierung von Isomaltulose und Fructose zu gewährleisten, wurden alle Versuche wie folgt vorbereitet und durchgeführt.

Bei den Versuchen im Trickle-Bed-Reaktor wurde der unbehandelte Katalysator gemörsert und eine Kornfraktion zwischen 0,8 – 1,25 mm ausgesiebt bzw. im Falle des Katalysators auf Basis des Trägers $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ direkt verwendet ($d_p = 1 \text{ mm}$). Der unbehandelte, gemörserte Katalysator (40 ml, ca. 25 – 27 g) wurde in den Reaktor gefüllt, wobei die Katalysatorschüttung in der Mitte des Reaktors durch jeweils eine Schicht Glaswolle oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung fixiert wurde (siehe Abbildung 4-4). Die Glaswolle diente zusätzlich als Flüssigkeitsverteiler innerhalb des Reaktors. Nach Inertisierung des Reaktors mit Argon erfolgte die *in-situ* Aktivierung des Katalysators wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben in Anlehnung an die Literatur.^[5] Hierbei wurde für das Tempern im Stickstoffstrom und die Reduktion mit Wasserstoff jeweils ein Volumenstrom von 40 l/h des entsprechenden Gases eingestellt.

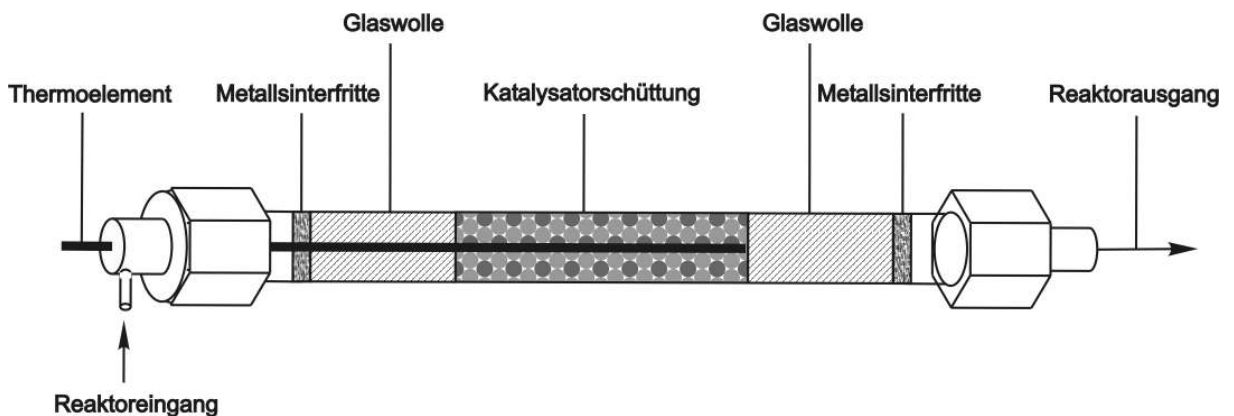


Abbildung 4-4: Aufbau des befüllten Reaktors.

Der Reaktor wurde, nach erfolgter Reduktion des Katalysators, im Wasserstoffstrom bis auf eine Temperatur von 70 °C abgekühlt und mit Wasser ($\dot{V}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ ml/min}$) bei einem Druck von 40 bar für 24 h gespült. Dies sollte zum einen kleinere Katalysatorpartikel aus dem Reaktor austragen und zum anderen den Reaktor sowie die Katalysatorschüttung mit Flüssigkeit benetzen.

Zum Start des Versuchs wurde der Edukttank unter einem konstanten Argonstrom mit der 40 Ma. %igen Zuckerlösung befüllt und nach Verschließen des Tanks für 2 – 3 min bei

geöffnetem Ablassventil mit Argon gespült, um den restlichen Sauerstoff zu entfernen und somit den Tank zu inertisieren. Danach wurde das Ventil geschlossen und ein Argon-Überdruck von ca. 2,5 bar erzeugt, um einen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom zur HPLC-Pumpe zu gewährleisten. Die Leitungen zwischen Edukttank bis zum Eintrittshahn zur Anlage wurden von Gasblasen frei gespült und ein Vordruck von 150 bar bis zur Anlage mit der HPLC-Pumpe aufgebaut. Durch Öffnen des Eintrittshahns für die Flüssigkeit wurde die Reaktion gestartet ($t = 0$).

Während eines Versuchs wurden in regelmäßigen Abständen 4 ml Probe aus der Leitung zum Produkttank entnommen. Zu jeder Probe wurde die Zeit der Probenentnahme, die Temperatur innerhalb des Reaktors und die Masse der im Produkttank vorhandenen Zuckerlösung notiert. Über die Massen- und Zeitdifferenz zwischen zwei Probenentnahmen wurde die Förderleistung der HPLC-Pumpe kontrolliert. Aus den Proben wurden 100 μl entnommen und auf 1 ml mit destilliertem Wasser verdünnt, um die quantitative Zusammensetzung über HPLC zu bestimmen.

Innerhalb der Versuchsreihe zur Hydrierung von Isomaltulose und Fructose im Trickle-Bed-Reaktor wurden die in Tabelle 4-5 aufgeführten Reaktionsbedingungen in den angegebenen Bereichen variiert. Auf die jeweils verwendeten Reaktionsbedingungen wird explizit im Text sowie in Abbildungsunterschriften und Tabellenüberschriften hingewiesen.

Tabelle 4-5: Reaktionsbedingungen und Variationsbereiche für die Versuche zur Hydrierung von Isomaltulose und Fructose im Trickle-Bed-Reaktor.

Reaktionsbedingungen	Variationsbereich
LHSV [h^{-1}]	0,4 – 6,4
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	30 – 110
Druck [bar]	20 – 150
Volumenstrom Wasserstoff [l/h]	5 – 80
Volumenstrom Zucker-Lösung [ml/h]	16 – 256
Anfangskonzentration des Zuckers [Ma.%]	10 – 40
molares Verhältnis von Kohlenhydrat zu Wasserstoff (KH:H ₂)	1:3 – 1:10

4.3.4 Bestimmung der Verweilzeit im Trickle-Bed-Reaktor

Um die Ergebnisse der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch- bzw. Trickle-Bed-Reaktor vergleichen zu können, wurde die Verweilzeit für unterschiedliche Flüssigkeitsströme durch eine Verdrängungsmarkierung bestimmt. Zur Bestimmung der Verweilzeit über eine Verdrängungsmarkierung wird der Reaktor zunächst mit einer Lösung A betrieben, welche zum Zeitpunkt $t = 0$ komplett durch eine zweite Lösung B ersetzt wird. Die Konzentration der Lösung B wird am Reaktorausgang zeitlich verfolgt und man erhält als Antwortfunktion die so genannte Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ (siehe Abbildung 4-5 rechts).^[38,50,51]

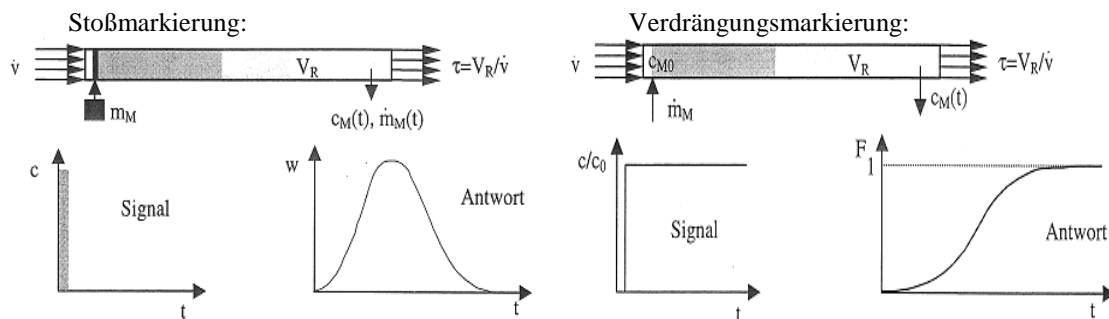


Abbildung 4-5: Signal- und Antwortfunktion für eine Stoß- (linkes Bild) und Verdrängungsmarkierung (rechtes Bild).^[51]

Durch Bilden des Quotienten der Konzentration des Stoffes B am Reaktorausgang $M(t)$ und der Anfangskonzentration M_0 erhält man die normierte Verweilzeitsummenkurve (siehe Gleichung 4-3). Alternativ kann man die Konzentrationen der beiden Substanzen A und B am Reaktorausgang prozentual zueinander ins Verhältnis setzen.^[38]

Gleichung 4-3:

$$F(t) = \frac{M(t)}{M_0}$$

mit

- $F(t)$ = Verweilzeitsummenfunktion
- $M(t)$ = Konzentration der Markierungssubstanz am Reaktorausgang
- M_0 = Anfangskonzentration der Markierungssubstanz

Die Normierung gilt, da die Konzentration der Markierungssubstanz M im Laufe der Messung von $t = 0$ bis $t = \infty$ von 0 % auf 100 % ansteigen muss. Daraus folgt:

$$F(t) = 0 \text{ für } t = 0 \quad \text{und} \quad F(t) = 1 \text{ für } t = \infty$$

Aus der experimentell bestimmten dimensionslosen Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ erhält man durch Differenzieren nach der Zeit t die Verweilzeitverteilungsfunktion $w(t)$ (siehe Abbildung 4-5 links).

Gleichung 4-4:
$$F(t) = \int_0^t w(t) dt$$

mit $w(t)$ = Verweilzeitverteilungsfunktion

Hieraus lässt sich die mittlere Verweilzeit τ wie folgt berechnen:

Gleichung 4-5:
$$\tau = \int_0^t t \cdot w(t) dt = \int_0^t t \cdot dF(t) = \int_0^t (1 - F(t)) dt$$

mit τ = mittlere Verweilzeit

Alternativ zum Differenzieren der Verweilzeitsummenfunktion kann bei einer Messung mit diskreten nicht normierten Messwerten $w(t_i)$ zum jeweiligen Zeitpunkt t_i numerisch integriert werden (siehe Gleichung 4-6 und für normierte Messwerte Gleichung 4-7).^[38,50]

Gleichung 4-6:
$$\tau = \frac{\sum_i t_i \cdot w(t_i) \cdot \Delta t_i}{\sum_i w(t_i) \cdot \Delta t_i}$$

Gleichung 4-7:
$$\tau = \sum_i t_i \cdot w(t_i) \cdot \Delta t_i = \sum_i t_i \cdot \Delta F(t_i)$$

Die Messung der Verweilzeit wurde drucklos durch eine Verdrängungsmarkierung mit zwei unterschiedlichen Zuckerlösungen durchgeführt. Hierzu wurde der Reaktor mit dem auf eine Kornfraktion von 0,8 – 1,25 mm gemörserten, unbehandelten Träger $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$, wie in Kapitel 4.3.3 in Abbildung 4-4 beschrieben, befüllt. Für die Durchführung der Messungen wurde zunächst die Stationarität der Anlage unter den gewählten Bedingungen sichergestellt und die Messung durch Umschalten auf die zweite Zuckerlösung gestartet. Nun wurde jede Minute eine Probe am Reaktorausgang genommen, bis die erste Zuckerlösung vollständig von der zweiten Lösung ersetzt wurde. Der Verlauf der Zu- bzw. Abnahme der jeweiligen Zuckerkonzentration wurde mittels HPLC ausgewertet und die erhaltenen Messpeaks prozentual zueinander ins Verhältnis gesetzt. Eine Auftragung des Verhältnisses der

Zuckerkonzentrationen über die Messzeit ergibt die Verweilzeitsummenkurve, aus der sich die Verweilzeit berechnen lässt.

Aufgrund der geringen Änderung des Volumenstroms der Zuckerlösung von 0,667 ml/min für die Änderung der LHSV um 1 h^{-1} wurden nur für einige Volumenströme der Zuckerlösung Verweilzeit-Messungen durchgeführt. In Tabelle 4-6 sind die Volumenströme der Zuckerlösung und die entsprechenden LHSVs aufgeführt.

Tabelle 4-6: Volumenströme der Zuckerlösung und die sich hieraus ergebende LHSV für die Messung der Verweilzeit im Trickle-Bed-Reaktor.

Volumenstrom der Zuckerlösung [ml/min]	LHSV [h ⁻¹]
1,0	1,5
2,0	3,0
3,0	4,5
4,0	6,0

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erhalten, wurde der Reaktor zu Beginn einer Messreihe mit der Trägerschüttung und dem Inertmaterial befüllt und diese bis zum Ende nicht mehr verändert.

Es wurden Verweilzeitmessungen bei unterschiedlichen Zuckerlösungsströmen und einem konstantem Argonstrom ($\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$) durchgeführt. In Abbildung 4-6 sind die Verweilzeitsummenkurven für die Zuckerlösungsströme von 1 bis 4 ml/min wiedergegeben. Aufgetragen wird dabei die prozentuale Zunahme des verdrängenden Zuckers (Isomaltulose oder Fructose) über die Zeit. Je kleiner der Flüssigkeitsstrom, desto später und desto flacher steigt die Summenkurve an und erreicht dadurch entsprechend langsamer den maximalen Wert. Die Verweilzeit ist damit umso größer, je kleiner der Volumenstrom der Zuckerlösung ist.

Aus den erhaltenen Verweilzeitsummenkurven kann die Verweilzeitverteilungskurve durch Differenzieren nach der Zeit erhalten werden (siehe Abbildung 4-7). Die Verteilungskurve ist umso schärfer und das Maximum der Funktion umso früher, je größer die Strömungsgeschwindigkeit der Zuckerlösung ist. Auch hier lässt sich die Zunahme der Verweilzeit mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit der Zuckerlösung deutlich erkennen. Aus den Verweilzeitverteilungsfunktionen ergeben sich nach Gleichung 4-7 die in Tabelle 4-7 angegebenen mittleren Verweilzeiten, aus welchen wiederum die Bodensteinzahlen Bo nach Gleichung 4-8 berechnet werden können. Aufgrund der kleinen Bodensteinzahlen und der

damit verbundenen hohen axialen Rückvermischung kann davon ausgegangen werden, dass sich der Trickle-Bed-Reaktor unter den gewählten Bedingungen ähnlich einem idealen Rührkessel verhält.^[38,39,50,51]

Gleichung 4-8:
$$Bo = 4\pi \cdot w(t/\tau)_{t/\tau=1}$$

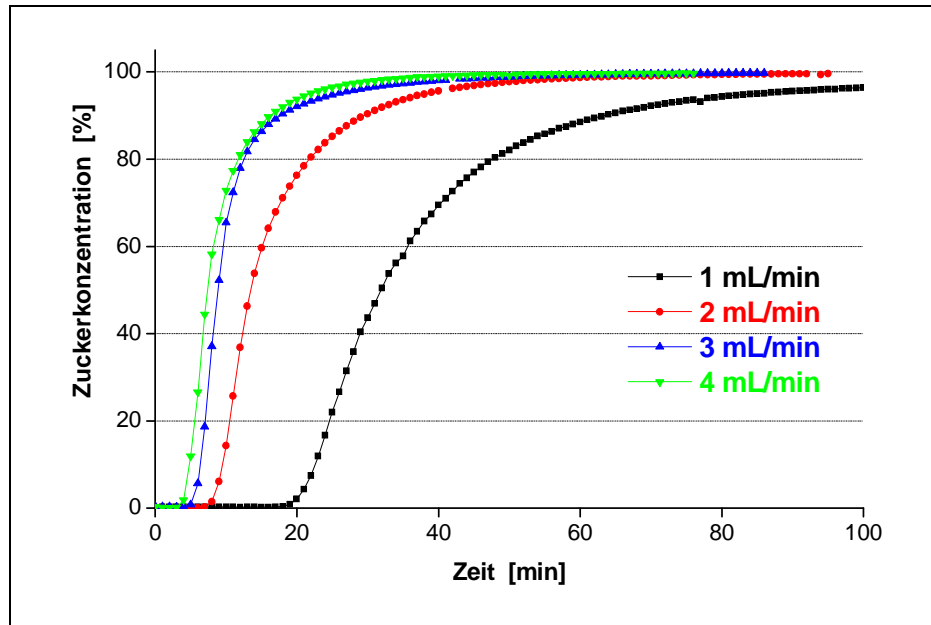


Abbildung 4-6: Verweilzeitsummenkurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g).^[52]

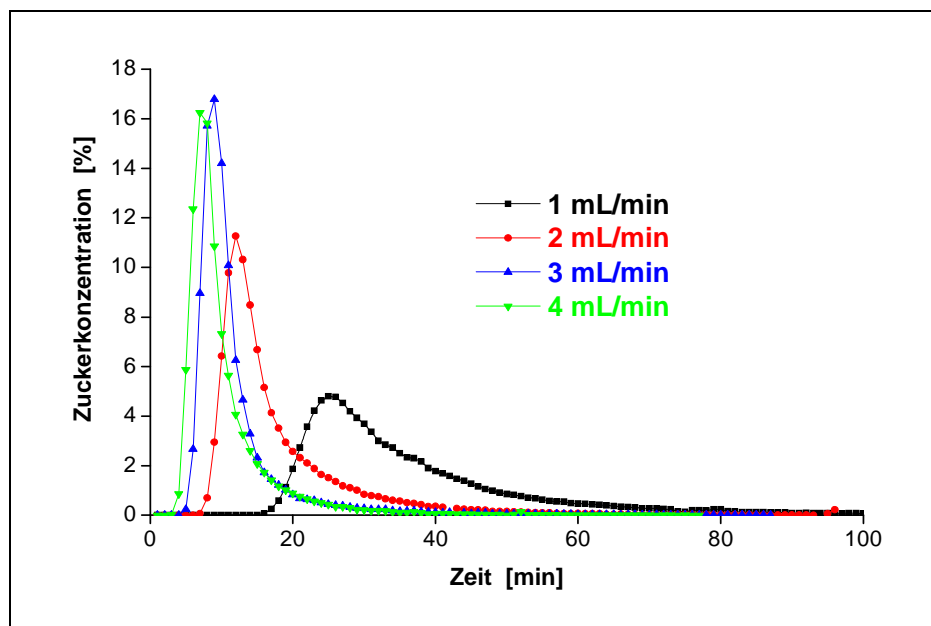


Abbildung 4-7: Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g).^[52]

Tabelle 4-7: Verweilzeit und Bodensteinzahl bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}} \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g).

Volumenstrom der Zuckerlösung [ml/min]	LHSV [h ⁻¹]	Verweilzeit [min]	Bodensteinzahl [-]
1	1,5	37,3	8,0
2	3,0	17,1	4,4
3	4,5	11,1	5,8
4	6,0	9,4	4,9

Die berechneten Bodensteinzahlen für den Trickle-Bed-Reaktor in Abhängigkeit des Flusses der Zuckerlösung liegen nahe beieinander und weisen darauf hin, dass im Reaktor eine sehr große Rückvermischung vorliegt und damit der Dispersionskoeffizient hohe Werte annimmt. Dies spricht dafür, dass das Verweilzeitverhalten des Trickle-Bed-Reaktors eher dem eines idealen Rührkessels ($Bo \rightarrow 0$) entspricht und daher der axiale Dispersionskoeffizient für alle Messungen annähernd gleich hoch ist. Mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit steigt der axiale Diffusionskoeffizient an und damit bleibt die Bodensteinzahl bei gleicher Schüttungslänge annähernd konstant.^[53-55] Auch durch Betrachten der dimensionslosen Auftragung der Verweilzeitverteilungskurve wird ersichtlich, dass alle Kurven einen fast identischen Verlauf aufweisen (siehe Abbildung 4-8) und damit die berechneten Bodensteinzahlen bestätigen. Für die Messung bei einem Volumenstrom von

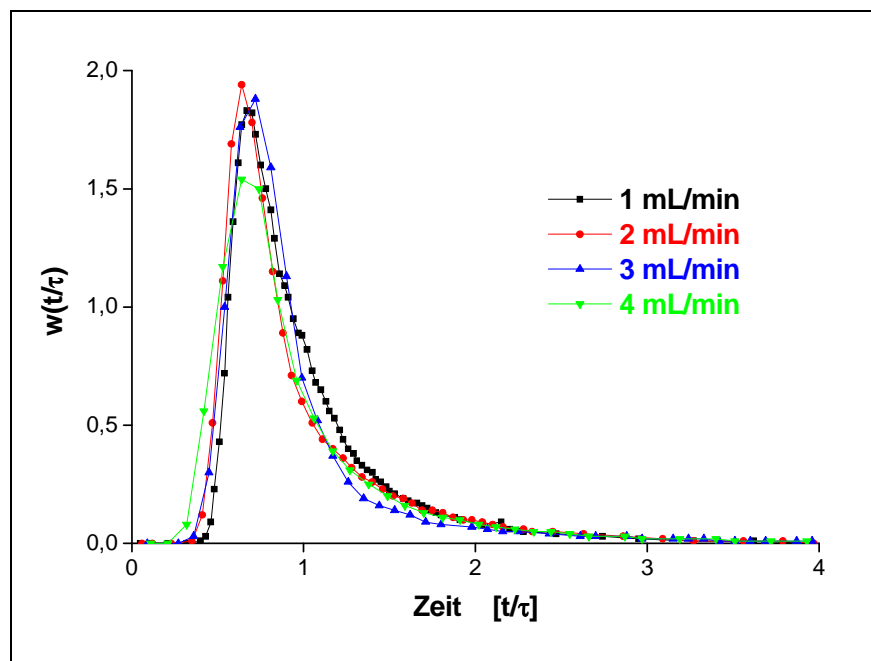


Abbildung 4-8: Dimensionslose Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}} \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g).^[52]

1 ml/min ist der Anstieg minimal geringer als bei den anderen Kurven, wodurch sich eine etwas höhere Bodensteinzahl von 8 im Gegensatz zu den Bodensteinzahlen für die höheren Strömungsgeschwindigkeiten ergibt (vergleiche auch Tabelle 4-7).

Weitere Messungen zur Abhängigkeit der Verweilzeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase und dem Druck im Reaktor, sowie Messungen zum Liquid-Holdup des Trickle-Bed-Reaktors sind an anderer Stelle ^[52] zusammengefasst.

4.3.5 Visualisierung der Benetzung der Katalysatorschüttung in einem Glas-Trickle-Bed-Reaktor

Um die Benetzung der Katalysatorschüttung und die Rückvermischung innerhalb des Reaktors optisch beobachten zu können, wurde ein Glasreaktor mit den Abmessungen des Stahlreaktors angefertigt. Hierbei wurden nicht nur die Abmessungen des Stahlreaktors, sondern auch die Fixierung der Katalysatorschüttung und das Thermoelement durch Glasteile nachempfunden (siehe Abbildung 4-9).

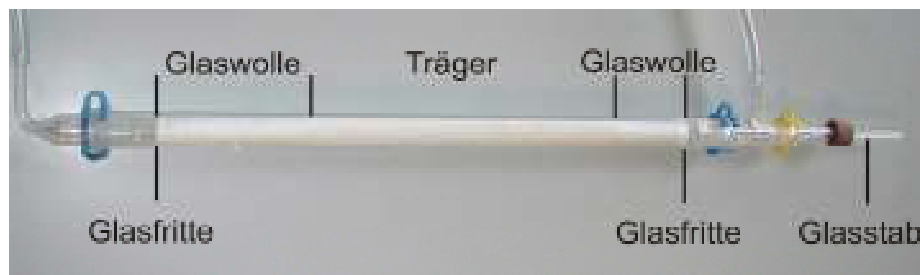


Abbildung 4-9: Aufbau des befüllten Glasreaktors.

Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit des Fließverhaltens von Gas- und Flüssigphase zwischen dem Stahl- und dem Glasreaktor zu gewährleisten, wurde der Glasreaktor nach dem gleichen Schema wie der Stahlreaktor mit einer Trägerschüttung des gemörserten, unbehandelten Trägers $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$, die durch Inertmaterial in der Mitte des Reaktors fixiert wurde, befüllt (siehe Abbildung 4-9). Hier wurde, im Gegensatz zu den Verweilzeit-Messungen im Stahlreaktor, der kohlenstofffreie Träger $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ gewählt, um die Benetzung und die Rückvermischung besser beobachten zu können. Ferner wurden die Volumenströme der Gas- und Flüssigphase so gewählt, dass die Ergebnisse aus der Visualisierung mit den Verweilzeitmessungen verglichen werden können.

Für die Untersuchungen wurden entsprechende Zuckerlösungen mit Wasserfarbe eingefärbt, um die Benetzung sowie die Verdrängung unterschiedlich gefärbter Lösungen zu beobachten. Aufgrund der starken Adsorption der eingesetzten Farben durch die zur Fixierung des Katalysatorbetts verwendete Glaswolle wurde der Reaktor nach jeder Messung gereinigt und neu befüllt. Alle Messungen wurden fotografisch verfolgt.

In Abbildung 4-10 ist die Benetzung einer Trägerschüttung mit einem Volumenstrom $\dot{U}_{\text{Iso}} = 3 \text{ ml/min}$ und einem Argonstrom von $\dot{U}_{\text{Ar}} = 20 \text{ l/h}$ in zeitlichen Abständen von einer Minute dargestellt. Zu Beginn ($t = 0 \text{ min}$) liegt nur der mit Glaswolle und Trägerschüttung befüllte Reaktor vor. Die einströmende Zuckerlösung benetzt zunächst die Glaswolle, die mit

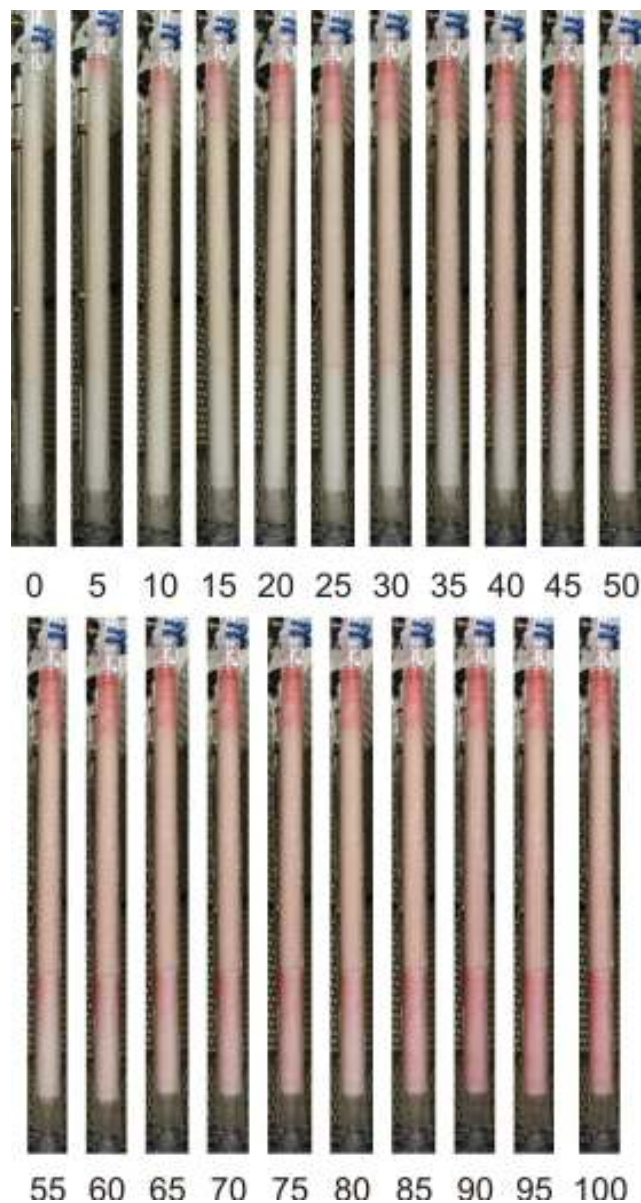


Abbildung 4-10: Tränkung der Trägerschüttung mit Isomaltulose-Lösung. Dargestellt in Schritten von 1 min bei $\dot{U}_{\text{Iso}} = 3 \text{ ml/min}$ und $\dot{U}_{\text{Ar}} = 20 \text{ l/h}$.

der Zuckerlösung vollständig getränkt wird, bevor die Färbung der Trägerschüttung einsetzt. Die Trägerschüttung wird jedoch zunächst nicht gleichmäßig mit der gefärbten Zuckerlösung benetzt, sondern es bilden sich Regionen mit getränktem Träger neben ungetränktem Träger aus. Hierbei breitet sich die Flüssigkeit schneller nach unten aus als zu den Rändern, so dass bereits nach 7 Minuten die untere Glaswollschicht erreicht wird; nach etwa 11 Minuten tritt die Zuckerlösung am Ende des Reaktors aus. Innerhalb der Schüttung werden die noch trockenen Stellen langsam mit Flüssigkeit benetzt, so dass nach ca. 30 min die gesamte Schüttung benetzt ist.

4.3.6 Herstellung der Zuckerlösungen

Es wurden für die jeweiligen Versuche zur Hydrierung bzw. Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften des Trickle-Bed-Reaktors Isomaltulose-Lösungen mit einem Zuckeranteil zwischen 10 – 40 Ma. % und Fructose-Lösungen mit einem Anteil von 40 Ma.% hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Mengen an Zucker und destilliertem Wasser abgewogen und in einem 2 l-Rundkolben unter Rühren und Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde diese an einer Wasserstrahlpumpe für 30 min entgast. Von jeder Zuckerlösung wurde eine Probe für die Analytik entnommen.

Für die Experimente im Batch-Reaktor wurden vor jedem Versuch ca. 150 ml der entsprechenden Zuckerlösung mit einem Zuckeranteil von 40 Ma.% hergestellt, abgekühlt auf RT und 120 ml der Lösung in den Reaktor gefüllt.

4.4 Chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches

Die Analyse der wässrigen Reaktionsgemische erfolgte an einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Anlage (High-Performance-Liquid-Chromatography, HPLC) mit Autosampler von Hewlett-Packard (HP ChemStation Serie 1100). Der Chromatograph ist mit einer Kalziumionenaustausch-Säule (Reprogel Ca, 300 x 8 mm, Fa. Dr. Maisch), einem Brechungsindex- (RID, Refractive-Index-Detector) und einem Ultra-Violett-Licht-Detektor (UV-VIS) ausgerüstet. Die Kalziumionenaustausch-Säule wurde bei 80 °C mit einem Fluss von 0,5 ml/min Reinstwasser betrieben. Die zu analysierenden Reaktionsgemische wurden

mit Reinstwasser im Verhältnis 1:10 verdünnt. Die Trennung in die Einzelsubstanzen erfolgte innerhalb von 35 Minuten durch Aufnahme von 10 µl der verdünnten Probe. Für die Auswertung der erhaltenen Spektren stand das Programm ChemStation® zur Verfügung, in dem die Methoden "Isomalt" und "Fructose" mit ihren jeweiligen Kalibriertabellen hinterlegt waren. Die Quantifizierung der Spektren erfolgte über die hinterlegten Kalibriertabellen und durch Normieren der Peak-Flächen auf 100 %.

Gleichung 4-9:

$$c_i = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum A_i \cdot f_i} \cdot 100$$

mit c_i = Konzentration der Substanz i [%]

A_i = Peakfläche der Substanz i [RIU · s; RIU = Refractive-Index-Units]

f_i = Kalibrierungsfaktor der Substanz i $\left[\frac{mg}{l \cdot RIU \cdot s} \right]$

Die in der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose auftretenden Substanzen wurden mit den entsprechenden Vergleichssubstanzen identifiziert und kalibriert. Die Kalibrierung der Vergleichssubstanzen erfolgte über mehrere Kalibrierstufen mit steigenden Konzentrationen der Substanzen. Hierbei wurden für Isomaltulose 11 Kalibrierstufen, für GPM, GPS, Mannit und Sorbit jeweils 12 Kalibrierstufen und für Glucose und Fructose jeweils 14 Kalibrierstufen kalibriert. Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden für jede Kalibrierstufe einer Substanz 5 Analysen durchgeführt.

Die Messergebnisse der Analysen wurden mit Microsoft Excel® statistisch ausgewertet und mit Hilfe der HPLC-Software Kalibriertabellen für die Methoden "Isomalt" und "Fructose" erstellt. Da die Kalibrierfunktion der HPLC-Software keine Mittelwertberechnung aus mehr als zwei Analysen erlaubt, wurden die Durchschnittswerte in Microsoft Excel® berechnet und von Hand in die Kalibriertabellen der einzelnen Methoden eingetragen. Für alle kalibrierten Substanzen sind sowohl die Kalibrierkurven als auch die Ergebnisse für die Peak-Flächen und Standardabweichungen der Peakfläche im Anhang in Abbildung A-8-6 und in Tabelle A-8-1 bis Tabelle A-8-6 zusammengefasst.

Zur Identifizierung von Nebenprodukten in den Reaktionsgemischen zur Hydrierung von Isomaltulose und Fructose wurden folgende Referenzsubstanzen verwendet: Glycerin, Glyceraldehyd, Dihydroxyaceton, Formaldehyd, 5-Hydroxymethylfurfural, Maltotriose, Maltit, Trehalulose, Isomelezitose, Erythrit und Isomaltose. Die Strukturformeln der möglichen Nebenprodukte sind Abbildung 4-11 dargestellt.

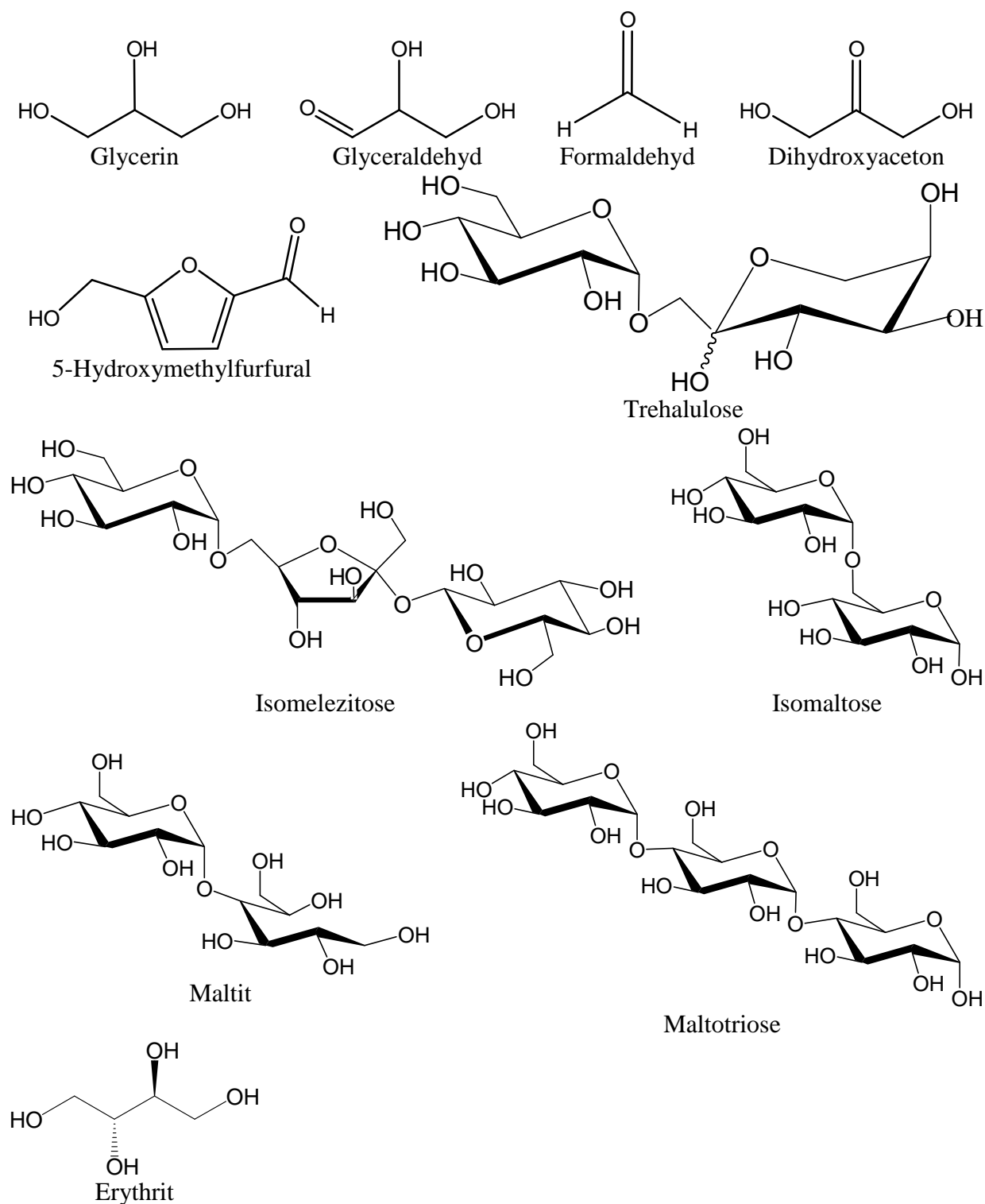


Abbildung 4-11: Strukturformel möglicher Nebenprodukte in der Hydrierung von Isomaltulose und Fructose.

Die Retentionszeiten der Referenzsubstanzen wurden mit Chromatogrammen der Reaktionsgemische verglichen. Im Fall einer Übereinstimmung der Retentionszeiten bzw. einer nicht eindeutigen Übereinstimmung wurden die entsprechenden Referenzsubstanzen zu einem Reaktionsgemisch zugegeben und die Probe erneut analysiert. Dieses Chromatogramm wurde wiederum mit dem Chromatogramm der Ausgangsprobe verglichen und die

entsprechenden Peaks ausgewertet. Hierbei wurde verglichen, ob der entsprechende Peak an Intensität zugenommen hat oder ob es zu einer Ausbildung eines Doppelpeaks gekommen ist. In ersterem Fall wurde davon ausgegangen, dass es sich um die entsprechende Substanz handelt und diese in die Kalibriertabelle aufgenommen. In letzterem Fall besteht keine Übereinstimmung, d.h. die Substanz wurde nicht identifiziert.

Auf diese Weise konnten Isomelezitose und Trehalulose eindeutig im Chromatogramm des Reaktionsgemisches der Isomaltulose-Hydrierung identifiziert werden. Weitere Substanzen, die als Nebenprodukte in der Hydrierung von Isomaltulose auftreten können, wie z.B. Formaldehyd, Glycerin, Glyceraldehyd, Dihydroxyaceton und Idit konnten nicht gefunden werden, da die Retentionszeiten nicht genau übereinstimmten.

Anhand der oben aufgeführten Referenzsubstanzen konnten keine Nebenprodukt-Peaks in den Chromatogrammen der Fructose-Hydrierung einer Referenzsubstanz zugeordnet werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch-Reaktor

Für die Hydrierung von Fructose und Isomaltulose wurde zunächst der Einfluss der unterschiedlichen Trägermaterialien auf den Umsatz und die Selektivitäten zu den Hauptprodukten untersucht. Ferner sollte überprüft werden, inwieweit die aus der Fructose-Hydrierung gewonnen Erkenntnisse zum Verhalten der unterschiedlichen Katalysatoren auf die Hydrierung von Isomaltulose übertragen werden können, da bei letzterer ebenfalls der furanosidische Anteil des Disaccharides Isomaltulose hydriert wird (siehe Kapitel 2.2.1).

Die **Hydrierung von Fructose** wurde an fünf Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägern untersucht. Diese wurden nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Präparationsmethode über Rutheniumacetylacetonat präpariert und aktiviert. Alle Experimente wurden wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben im Batch-Reaktor durchgeführt. Hierbei wurden die Versuchsbedingungen in Anlehnung an die Literatur zur Hydrierung von Fructose ausgewählt,^[24,25,34-36] wobei die Konzentration der Fructose-Lösungen aus den industriellen Prozessen zur Hydrierung von Zuckern, insbesondere der Hydrierung von Isomaltulose, übernommen wurde.^[7] Aus diesen Überlegungen wurden folgende Reaktionsbedingungen als Standardreaktionsbedingungen festgelegt: $T = 60\text{ °C}$, $p = 140\text{ bar}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0\text{ g}$, $\text{RPM} = 850\text{ U/min}$, $t = 300\text{ min}$, $c(\text{Fructose}) = 40\text{ Ma.}\%$, $V_R = 120\text{ ml}$. Für die eingesetzten Katalysatoren Ru 1 / SiO₂, Ru 1 / TiO₂, Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse anhand von mindestens zwei Versuchen unter den Standardreaktionsbedingungen überprüft. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur wurde für die aufgeführten Katalysatoren im Bereich zwischen 40 °C und 120 °C untersucht.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Fructose-Hydrierung ist für alle eingesetzten Katalysatoren sehr gut; die Ergebnisse weichen für den Umsatz an Fructose nur um ca. 1 % bis maximal 4 % innerhalb einer Versuchsreihe mit dem gleichen Katalysator voneinander ab (siehe Tabelle 5-1). Aufgrund der hohen Aktivität der Katalysatoren auf der Basis von SiO₂ und TiO₂ wurden weitere Versuchsreihen mit geringerer Katalysatormasse durchgeführt und die Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit ebenfalls aufgeführt. Die Selektivitäten

zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit sowie die Summe der nicht näher identifizierten Nebenprodukte werden für den jeweiligen Katalysator innerhalb einer Versuchsreihe nur geringfügig beeinflusst (jeweils maximal 0,9 %). Jedoch zeigen sich geringe Unterschiede in den Selektivitäten für die verschiedenen Trägermaterialien: so wird mit dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ eine Selektivität zu Mannit von 41,5 % erreicht und mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A eine Selektivität von 43,2 %. Die Selektivität zu Sorbit liegt für diese beiden Katalysatoren bei 56,0 % (Ru 1 / Al₂O₃_A) bzw. 58,5 % (Ru 1 / TiO₂), so dass sich für die Nebenprodukte eine Selektivität zwischen 0,1 % und 0,7 % ergibt. Mit den anderen Katalysatoren werden ähnliche Selektivitäten erreicht, die im genannten Selektivitätsbereich liegen. Somit zeigen alle getesteten Katalysatoren ein ähnliches Selektivitäts-Verhalten für die Hauptprodukte Mannit und Sorbit und spiegeln die in der Literatur veröffentlichten Selektivitäten für die Hydrierung von Fructose an Ruthenium-Katalysatoren wieder^[35,36] hier wird eine maximale Selektivität zu Mannit von 43 % und zu

Tabelle 5-1: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Hydrierung von Fructose für die eingesetzten Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen: T = 60 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,1 – 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml.

Katalysator	Katalysatormasse [g]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprod. [%]
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	1,00	23,3	43,2	56,1	0,7
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	1,00	24,1	43,2	56,2	0,7
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	1,00	25,4	43,1	56,0	0,9
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _B	1,00	19,4	42,5	57,0	0,6
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _B	1,00	17,8	42,2	57,2	0,6
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C	1,00	48,3	41,6	57,8	0,6
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C	1,00	48,8	41,7	58,1	0,2
Ru 1 / SiO ₂	1,00	95,9	41,3	58,6	0,1
Ru 1 / SiO ₂	1,00	99,8	41,4	58,6	0,1
Ru 1 / TiO ₂	1,00	99,9	41,5	58,5	—
Ru 1 / TiO ₂	1,00	99,9	41,6	58,3	0,2
Ru 1 / TiO ₂	1,00	99,9	41,4	58,5	0,1
Ru 1 / SiO ₂	0,25	41,3	40,7	59,1	0,2
Ru 1 / SiO ₂	0,25	42,5	40,9	59,0	0,1
Ru 1 / TiO ₂	0,10	15,2	42,7	56,8	0,5
Ru 1 / TiO ₂	0,10	16,9	42,3	57,3	0,4
Ru 1 / TiO ₂	0,10	16,0	42,0	57,7	0,3

Sorbit von $\geq 57\%$ beschrieben.^[36] Aufgrund der Zusammensetzung der Fructose-Tautomere in Lösung (siehe Tabelle 2-2) und der in der Literatur postulierten ausschließlichen Hydrierung der α - bzw. β -Furanose-Isomere,^[35,36] weist dies auf eine Besonderheit der Ruthenium-Katalysatoren hin. In Fructose-Lösungen liegt im Temperaturbereich zwischen 20 °C bis 80 °C (siehe Tabelle 2-2) immer das β -Furanose-Isomer im Vergleich zum α -Furanose-Isomer im Überschuss vor, jedoch ergibt die Hydrierung des α -Furanose-Isomers Sorbit und die Hydrierung des β -Furanose-Isomers liefert Mannit (siehe Abbildung 2-4).^[31-33,35,36] Aufgrund dieses Sachverhalts kann nicht von gleichen Adsorptionskonstanten für die beiden Fructofuranose-Isomere ausgegangen werden, da andernfalls Mannit als Hauptprodukt gebildet würde, was jedoch für die Hydrierung von Fructose an Ruthenium-Katalysatoren nicht der Fall ist. Hierbei wird immer Sorbit als Hauptprodukt gebildet, was darauf schließen lässt, dass entweder die Adsorption der α -Fructofuranose an der Katalysatoroberfläche von Ruthenium-Katalysatoren bevorzugt ist oder die Hydrierung des α -Fructofuranose-Tautomers eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, gegenüber dem β -Fructofuranose-Tautomers, an Ruthenium-Katalysatoren aufweist.

Wie aus Tabelle 5-1 hervorgeht, übt das Trägermaterial nur einen geringen Einfluss auf die Selektivitäten aus, jedoch ist eine starke Abhängigkeit des Umsatzes vom Trägermaterial zu erkennen (siehe Abbildung 5-1). Hierbei steigt der Umsatz an Fructose von 18,6 % mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B auf 99,9 % mit dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ an. Innerhalb der untersuchten Aluminiumoxide ist ebenfalls eine Abhängigkeit des Umsatzes vom Strukturtyp des Trägers zu erkennen. Der Katalysator mit einem Aluminiumoxid mit Boehmit-Struktur (Ru 1 / Al₂O₃_B) erreicht einen Umsatz von 18,6 %, wobei die γ -Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren Umsätze zwischen 24,3 % (Ru 1 / Al₂O₃_A) und 48,5 % (Ru 1 / Al₂O₃/C) erzielen (siehe auch Tabelle 4-1).

Innerhalb der Aluminiumoxide als Träger lässt sich nur für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃/C eine Abhängigkeit des Umsatzes an Fructose von der spezifischen Oberfläche erkennen (vergleiche hierzu Tabelle 4-2). Hierbei steigt der Umsatz mit sinkender spezifischer Oberfläche von 24,3 % mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A (BET-Oberfläche 235 m²/g) auf 48,5 % mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (BET-Oberfläche 177 m²/g) an (siehe Abbildung 5-1). Beide Katalysatoren wurden mit dem gleichen γ -Aluminiumoxid präpariert, wobei die Oberfläche des Aluminiumoxids des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C jedoch mit Kohlenstoff beschichtet ist (Träger Al₂O₃/C). Dies führt zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche des Trägers, was sich neben der Beschichtung mit Kohlenstoff positiv auf den Umsatz an Fructose auswirkt. Anhand der H₂-Chemisorptionsdaten lässt sich

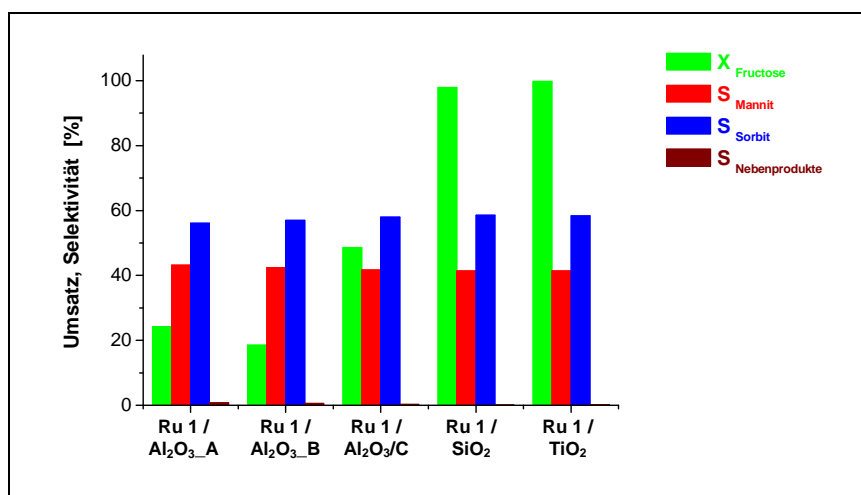


Abbildung 5-1: Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Fructose (Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 140\text{ bar}$, $t = 300\text{ min}$, $\text{RPM} = 850\text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0\text{ g}$, $d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$, $V_R = 120\text{ ml}$, $c(\text{Fructose}) = 40\text{ Ma.}\%$).

ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren erkennen. Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C wird mittels H₂-Chemisorption eine Dispersität von 0,65 bestimmt. Im Vergleich hierzu ergibt sich für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A eine Dispersität von 2,53, dies lässt zum einen den Rückschluss auf sehr kleine Ru-Partikelgrößen zu, zeigt aber auch zum anderen die Grenzen des Modells zur Berechnung von Dispersitäten und Partikelgrößen aus Chemisorptionsdaten auf. Für die Berechnung der Dispersitäten wird angenommen, dass an jedes Rutheniumatom ein Wasserstoffatom koordiniert (stöchiometrische Verhältnis Ru : H = 1). Unter dieser Annahme lässt sich aus der chemisorbierten Wasserstoffmenge und dem auf dem Katalysator vorhandenen Ruthenium die Dispersität berechnen (siehe Gleichung 4-1). Die maximale zu erwartende Metall-Dispersität beträgt hiermit 1; werden jedoch hiervon abweichende höhere Werte für die Dispersität erhalten, wie z.B. für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A, wird davon ausgegangen, dass es sich um sehr kleine Metall-Partikel handeln muss. Dies wird dadurch begründet, dass für sehr kleine Partikel die Anzahl von Ecken- und Kantenatomen stark zunimmt und an diesen auch höhere stöchiometrische Verhältnisse auftreten können.^[5] Im Vergleich der beiden Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃/C unterscheiden sie sich somit nicht nur in den unterschiedlichen Aktivitäten in der Hydrierung von Fructose und den spezifischen Oberflächen sondern, auch in den Dispersitäten und damit in den Ru-Partikelgrößen (Ru 1 / Al₂O₃_A: $d_{\text{Ru}} = 0,5\text{ nm}$; Ru 1 / Al₂O₃/C: $d_{\text{Ru}} = 2,0\text{ nm}$). Insbesondere die unterschiedlichen Ru-Partikelgrößen könnten darauf hinweisen, dass es sich bei der Hydrierung von Fructose an Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren um eine struktursensitive Reaktion handeln könnte.^[56] Um eine

Struktursensitivität der Fructose-Hydrierung tatsächlich nachweisen zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.

Obwohl die spezifische Oberfläche des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_B nochmals um ca. 13 m²/g niedriger ist als die des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C, wird kein höherer Umsatz an Fructose erzielt. Dies zeigt, dass eine solche Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Umsatz nicht nur innerhalb des gleichen Trägermaterials, sondern auch nur für den gleichen Strukturtyp des Trägermaterials zulässig ist.

Um festzustellen, inwieweit die gewonnen Erkenntnisse und Ergebnisse der Fructose-Hydrierung auf die Hydrierung von Isomaltulose übertragen werden können, wurden Versuche zur **Hydrierung von Isomaltulose** an folgenden Katalysatoren durchgeführt: Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B, Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂. Aufgrund der höheren molaren Masse der Isomaltulose im Vergleich zur Fructose und der geringeren Löslichkeit in Wasser mussten die Reaktionsbedingungen angepasst werden. Als Grundlage dienten hierbei zum einen die bereits durchgeführten Versuche zur Hydrierung von Fructose im Batch-Reaktor und zum anderen in der Literatur beschriebenen Bedingungen für die industrielle Hydrierung von Isomaltulose:^[7] T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, V_R = 120 ml, RPM = 850 U/min, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, m(Katalysator) = 0,25 – 0,5 g. Durch die höhere molare Masse der Isomaltulose ist die Konzentration der Zucker-Lösung bei gleichem Massengehalt um ca. die Hälfte kleiner als bei den Versuchen zur Hydrierung von Fructose. Daher wurden auch die Einwaagen an Katalysator für die zu testenden Katalysatoren im Falle der Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren um die Hälfte und für den Titanoxid-Träger-Katalysator auf ein Viertel der in der Fructose-Hydrierung verwendeten Katalysatormasse reduziert. Die zusätzliche Senkung der Katalysatormasse für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ ist durch die bereits in der Fructose-Hydrierung beobachtete hohe Aktivität begründet. Trotz der Unterschiede in den Reaktionsbedingungen zwischen der Fructose- und der Isomaltulose-Hydrierung sollten die beobachteten Tendenzen aus der Fructose-Hydrierung sich in den Ergebnissen der Isomaltulose-Hydrierung widerspiegeln. Dies wird ferner dadurch bestärkt, dass für die Hydrierung von Fructose und Isomaltulose unter den gleichen Reaktionsbedingungen ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt wurden.^[36] Die Autoren führen dies auf die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Eduktmoleküle auf der Katalysatoroberfläche zurück.^[35,36] Im Falle der Fructose-Hydrierung koordiniert diese über die vier zyklischen Ringformen (α -, β -Fructopyranose und α -, β -Fructofuranose, siehe auch Kapitel 2.3.2), wobei postuliert wird, dass nur die furanosidischen Formen hydriert werden.^[35,36] In der Hydrierung von Isomaltulose kann diese ebenfalls über die beiden

furanosidischen Formen an der Katalysatoroberfläche adsorbieren, jedoch auch über die Glucose-Einheit der Isomaltulose; hier werden ebenfalls nur die furanosidischen Ringformen hydriert und die Glucose-Einheit bleibt erhalten.^[36] Für beide Hydrierungen stehen also reaktive und nicht reaktive Molekülkonformationen, welche mit ähnlicher Stärke adsorbieren, in Konkurrenz um die Adsorptionsplätze auf der Katalysatoroberfläche.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Hydrierung von Isomaltulose mit den Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B, Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂ zeigen, die gleiche Abhängigkeit der Katalysator-Aktivität vom Typ des eingesetzten Trägermaterials. Hierbei wird mit dem Katalysator Ru 1 / TiO₂, trotz der geringeren Katalysatormasse ($m(\text{Katalysator}) = 0,25 \text{ g}$) im Vergleich zu den Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren ($m(\text{Katalysator}) = 0,5 \text{ g}$), der höchste Umsatz von 95 % erzielt. Innerhalb der Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren steigt der Umsatz an Isomaltulose von 4 % mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B auf 52 % mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (siehe Abbildung 5-2). Im direkten Vergleich der Ergebnisse der Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren in der Hydrierung von Isomaltulose mit den Ergebnissen der Fructose-Hydrierung, wird deutlich, dass die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃/C nahezu vergleichbare Umsätze in den Hydrierungen der beiden Zucker erzielen. Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C wird dies auch in den berechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_0 ersichtlich; diese liegen sowohl für die Hydrierung von Fructose als auch für die Isomaltulose-Hydrierung bei $136 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$. Im Gegensatz hierzu ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A in der Hydrierung von Isomaltulose, im Vergleich zur Fructose-Hydrierung, etwa doppelt so groß (Fructose: $r_0 = 22 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$; Isomaltulose $r_0 = 43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$). Aufgrund der höheren Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Isomaltulose-Hydrierung sollte davon ausgegangen werden, dass mit Ende der Reaktionszeit auch ein höherer Umsatz an Isomaltulose als in der Fructose-Hydrierung erzielt wird. Allerdings ist die Selektivität zu den Nebenprodukten in der Hydrierung von Isomaltulose mit 15,2 %, im Kontrast zur Fructose-Hydrierung mit 0,8 %, wesentlich höher, so dass der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A aufgrund von Blockierung der Aktivzentren durch Nebenprodukte mit steigender Reaktionszeit deaktiviert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Dagegen ist der Umsatz an Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B wesentlich geringer als der erzielte Umsatz in der Fructose-Hydrierung (vergleiche Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2); dies wird auch durch die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten für beide Hydrierungs-Reaktionen bestätigt (Fructose: $r_0 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$; Isomaltulose $r_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$). Aufgrund der sehr

geringen Reaktionsgeschwindigkeit schon zu Beginn der Reaktion muss für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B davon ausgegangen werden, dass dieser bereits in der Aufheizphase bis zum Beginn der Reaktion durch Zersetzungsprodukte deaktiviert wird.

Ferner gibt es deutliche Unterschiede im Selektivitäts-Verhalten der Katalysatoren zwischen der Fructose- und Isomaltulose-Hydrierung. Wurde im Fall der Fructose-Hydrierung noch für alle Katalysatoren ein ähnliches Selektivitätsverhältnis für die Hauptprodukte erhalten, so trifft dies in der Isomaltulose-Hydrierung nur noch auf die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂ zu. Für letztere wird jeweils ein Selektivitätsverhältnis von GPM zu GPS von ca. 44 % zu 54 % erreicht. Im Gegensatz hierzu werden mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A nahezu identische Selektivitäten zu den Hauptprodukten GPM und GPS von jeweils 42 % erzielt. Mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B hingegen wird eine leicht erhöhte Selektivität zu GPM erhalten, jedoch unterscheiden sich die Selektivitäten von GPM und GPS nur um 2 % (GPM 35 % und GPS 33 %). Neben diesem Selektivitäts-Verhalten zeichnet sich der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B auch durch eine sehr hohe Selektivität zu den Nebenprodukten aus, welche nahezu den gleichen Wert (31 %) wie die Selektivitäten zu den Hauptprodukten erreicht. Auch der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A weist eine hohe Selektivität zu den Nebenprodukten von 15 % auf. Im Vergleich hierzu liegt die Selektivität zu den Nebenprodukten für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂ bei 1 % bzw. < 0,5 % (siehe Abbildung 5-2).

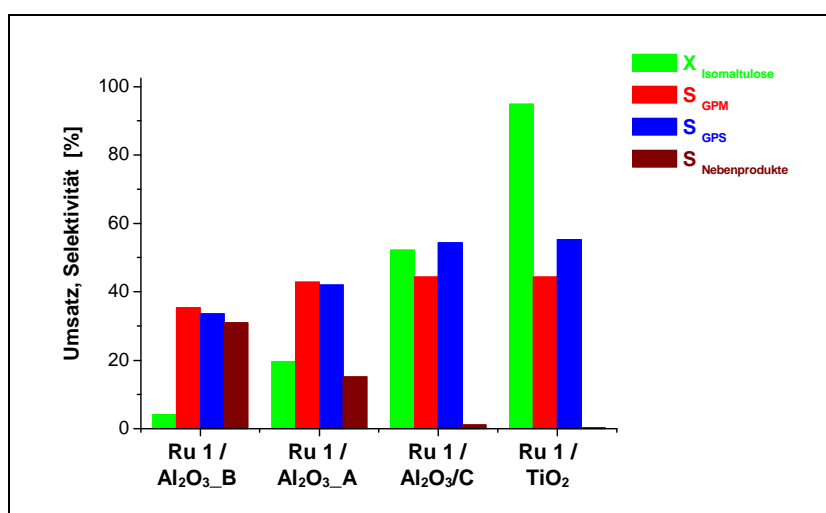


Abbildung 5-2: Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose (Reaktionsbedingungen: T = 70 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,5 g für alle Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren und m(Katalysator) = 0,25 g für den Katalysator Ru 1 / TiO₂, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml, c(Isomaltulose) = 40 Ma. %).

Die hohe Selektivität zu den Nebenprodukten der Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃_B kann durch die höhere Acidität der Träger gegenüber den Katalysatoren mit kohlenstoffbeschichtetem Aluminiumoxid (Al₂O₃/C) und TiO₂ als Trägermaterial für Ruthenium begründet sein. Aufgrund der höheren Acidität und damit einer höheren Anzahl an aciden Zentren auf der Katalysatoroberfläche kann es zu einer Spaltung der glycosidischen 1-6-Verknüpfung der Isomaltulose an diesen Zentren kommen. Die gebildeten Fructose- und Glucose-Moleküle können entweder weiter auf der Oberfläche zersetzt werden oder bilden länger-kettige Zucker; dies würde die hohe Selektivität zu den Nebenprodukten erklären. Neben der direkten Adsorption der Isomaltulose über die Glucose- bzw. Fructose-Einheit auf der Katalysatoroberfläche besteht auch die Möglichkeit der Adsorption der Produkte und deren Zersetzung auf der Katalysatoroberfläche. Die Konkurrenz zwischen der Adsorption des Edukts und der Produkte auf der Katalysatoroberfläche wurde bereits in der Literatur postuliert und dies als mögliche Ursache für eine Inhibierung der Hydrierung der Isomaltulose durch die Produkte dargestellt, da von ähnlich starken Wechselwirkungen der Edukte und Produkte mit der Katalysatoroberfläche ausgegangen wird.^[36]

Im Gegensatz zur Fructose-Hydrierung weisen in der Hydrierung von Isomaltulose nur die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂ das in der Literatur beschriebene Selektivitäts-Verhältnis von GPM zu GPS (ca. 40 % zu 60 %) auf.^[14,15] Wie bereits für die Fructose-Hydrierung festgestellt, muss zum Erreichen des Selektivitäts-Verhältnisses von GPM zu GPS von 40 %:60 % eine der beiden Fructofuranose-Isomere bevorzugt an der Katalysatoroberfläche adsorbieren oder die Hydrierung dieses Isomers eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Wird nun davon ausgegangen, dass die Produktverteilung der Hydrierung von Isomaltulose, wie in der Fructose-Hydrierung, durch die Hydrierung der einzelnen Furanose-Isomere festgelegt wird, so folgt, dass durch Umsetzen des α -Fructofuranose-Isomers GPS und des β -Fructofuranose-Isomers GPM entsteht. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass in Isomaltulose-Lösungen das β -Fructofuranose-Isomer im Verhältnis 3 zu 1 im Überschuss vorliegt, so dass auch hier nicht von gleichen Adsorptionskonstanten für die beiden Fructofuranose-Isomere ausgegangen werden kann, da andernfalls GPM als Hauptprodukt gebildet würde, was jedoch für die Hydrierung von Isomaltulose an Ruthenium-Katalysatoren nicht der Fall ist. In der Hydrierung von Isomaltulose muss entweder das α -Fructofuranose-Isomer bevorzugt adsorbiert oder die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung des α -Fructofuranose-Isomers ist größer gegenüber der des β -Fructofuranose-Isomers, was bereits für die Hydrierung von Fructose vermutet wurde. Dies lässt sich allerdings nur auf die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/C und Ru 1 / TiO₂

übertragen, da nur diese ein Selektivitäts-Verhältnis von GPM zu GPS von ca. 40 % zu 60 % aufweisen. Für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃_B trifft dieses Selektivitäts-Verhalten jedoch nicht zu, hier werden jeweils nahezu identische Selektivitäten für GPM und GPS erhalten (Ru 1 / Al₂O₃_A: GPM = 35 %, GPS = 34 %; Ru 1 / Al₂O₃_B: GPM = 43 %, GPS = 42 %). Somit ist keine bevorzugte Adsorption eines Isomers anhand der Ergebnisse ersichtlich (siehe Abbildung 5-2).

Auf den Ergebnissen des Katalysatorvergleichs für die Hydrierung von Isomaltulose und Fructose aufbauend wurde die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Temperatur in beiden Reaktionen untersucht (siehe hierzu Kapitel 5.1.1 und 5.1.2).

5.1.1 Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren

Für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C wurde die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der **Hydrierung von Fructose** untersucht. Hierbei wurde die Temperatur im Bereich zwischen 40 °C – 120 °C unter den in Kapitel 5.1 verwendeten Reaktionsbedingungen variiert.

In Abbildung 5-3 sind die Ergebnisse der Temperaturvariation mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A dargestellt. Der Umsatz an Fructose steigt zunächst in Abhängigkeit von der Temperatur von 14 % bei 40 °C auf 24 % bei 60 °C an, fällt jedoch bei höheren Reaktionstemperaturen von 80 °C (Umsatz = 12 %) bzw. 100 °C (Umsatz = 10 %) wieder ab. Für die meisten chemischen Reaktionen wird jedoch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Reaktionstemperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung erwartet (siehe Gleichung 5-1).

Gleichung 5-1:
$$k = A e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

mit

k	=	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
A	=	präexponentieller Faktor
E_a	=	Aktivierungsenergie
R	=	ideale Gaskonstante
T	=	absolute Temperatur in Kelvin

Anhand der Arrhenius-Gleichung wird durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k gegen die reziproke Temperatur ($1/T$) eine Gerade erhalten, aus welcher die Aktivierungsenergie der Reaktion E_a aus der Steigung der Geraden und der präexponentielle Faktor A aus dem Achsenabschnitt bestimmen werden kann. Jedoch sind auch Abweichungen vom linearen Verhalten der Arrhenius-Auftragung bekannt; dies ist meist dann der Fall, wenn zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen, eine Limitierung der Reaktion aufgrund von Stofftransport oder eine Desaktivierung des Katalysators während der Reaktion auftreten. Ein solches Anti-Arrhenius-Verhalten wird wie erwähnt für die Hydrierung von Fructose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Welche Einflussfaktoren für die Hydrierung von Fructose zu diesem Anti-Arrhenius-Verhalten führen wird im folgendem anhand der Konzentrations-Zeit-Diagramme für die einzelnen Temperaturen und der Ergebnisse aus der Katalysatorcharakterisierung diskutiert.

Nicht nur der Umsatz an Fructose sinkt durch die Steigerung der Temperatur, sondern es werden auch die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit sowie zu den Nebenprodukten zum Teil extrem beeinflusst. Insbesondere die Selektivität zu den Nebenprodukten steigt oberhalb von 60 °C stark an, und zwar von 0,7 % bei 60 °C auf 43 % bei 100 °C. Durch den starken Anstieg der Nebenprodukte sinken die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit mit Erhöhung der Temperatur. Hierbei ist der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität zu Sorbit stärker ausgeprägt als auf die Selektivität zu Mannit: Die Selektivität zu Sorbit fällt von 56 % bei 60 °C auf 23 % bei 100 °C ab; im gleichen Temperaturbereich sinkt die Selektivität zu Mannit von 43 % (60 °C) auf 24 % (100 °C) (siehe Abbildung 5-3). Aufgrund der starken Zunahme der Konzentration der Nebenprodukte lässt sich darauf schließen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Fructose-Hydrierung durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung der Produkte Mannit und Sorbit oder des Edukts Fructose an der Katalysatoroberfläche überlagert wird, so dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nicht zwangsläufig dem Arrhenius-Verhalten folgen muss. In beiden Fällen können die aktiven Rutheniumzentren, aber auch die Oberfläche des Trägers durch die anfallenden Nebenprodukte vergiftet bzw. blockiert werden. Dies würde den niedrigen Umsatz an Fructose und die sinkenden Selektivitäten zu Mannit und Sorbit erklären.

Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C führt zwar zu einer Erhöhung des Umsatzes an Fructose, spiegelt sich aber nicht in den Selektivitäten zu den Hauptprodukten wieder, da diese jeweils auf unter 10 % abfallen. Dagegen steigt die Selektivität zu den

Nebenprodukten extrem an (>85 % bei 120 °C) und weist somit auf einen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Hydrierung und einer Desaktivierung des Katalysators mit steigender Temperatur hin (siehe Abbildung 5-3).

Der starke Anstieg der Selektivität zu den Nebenprodukten oberhalb einer Temperatur von 80 °C kann ebenfalls auf eine Inhibierung der Reaktion durch starke Wechselwirkungen der gebildeten Produkte an den Aktivzentren oder der Katalysatoroberfläche hinweisen, so dass eine ständige Konkurrenz zwischen dem Edukt und den Produkten um die Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche vorhanden ist. Eine mögliche Inhibierung der Reaktion durch die Produkte und sowie vergleichbare Adsorptionskonstanten der Edukte und Produkte mit der Katalysatoroberfläche wurde bereits in der Literatur postuliert.^[36]

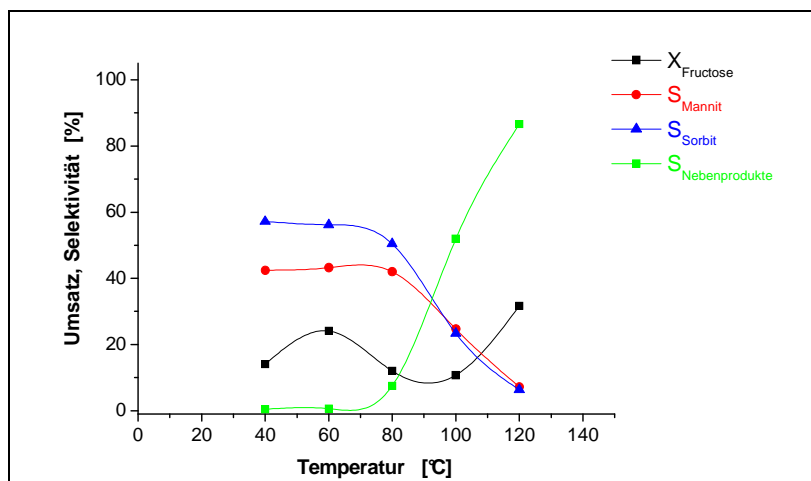


Abbildung 5-3: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃ A (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Um das in Abbildung 5-3 aufgetretene Verhalten des Umsatzes in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur näher zu untersuchen, wurden die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts und der Produkte für die einzelnen Versuche näher betrachtet.

Es lassen sich bereits für das Edukt Fructose unerwartete Verläufe mit der Temperatur erkennen. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe nehmen alle erwartungsgemäß mit der Zeit ab, sieht man von einer geringen Abweichung der exponentiellen Abnahme der Fructose-Konzentration innerhalb der ersten 30 min bei einer Temperatur von 40 °C ab. Insbesondere für die c-t-Verläufe bei 40 °C, 60 °C und 120 °C ist eine deutliche Abnahme der Edukt-Konzentration mit der Zeit zu erkennen. Für die Verläufe bei 80 °C und 100 °C sollte erwartet werden, dass diese zwischen den Kurven für 60 °C und 120 °C liegen, allerdings schneiden diese die c-t-Verläufe der niedrigsten Temperatur (40 °C) nach einer Reaktionszeit von

180 min (100 °C) bzw. 240 min (80 °C), was den Erwartungen widerspricht (siehe Abbildung 5-4 A). Ferner zeigt c-t-Kurve bei 120 °C einen hohen Umsatz innerhalb der ersten 15 min der Reaktion, welcher im weiteren Verlauf der Reaktion weiter abfällt. Hierfür ist vor allem die Reaktionsführung (siehe Kapitel 4.3.1) der Versuche verantwortlich, da bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur von 120 °C unter Inertgasatmosphäre bereits ein Umsatz durch Zersetzung der Fructose von 5 % vorhanden ist. Dies wurde durch Probennahme nach Erreichen der Reaktionstemperatur für alle Temperaturen überprüft, wobei bis 80 °C der Umsatz an Fructose unter 0,5 % liegt und dieser bei 100 °C immer noch unter 1 % bleibt. Nur für 120 °C wird innerhalb der Aufheizphase des Reaktionsgemisches (Katalysator-Zucker-lösungs-Suspension) bereits dieser hohe Umsatz an Fructose durch Zersetzung erreicht; hierdurch können die Katalysatoroberfläche sowie die Aktivzentren mit den gebildeten Nebenprodukten vergiftet bzw. blockiert werden, was zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität führt (siehe Abbildung 5-4 A).

Für die Konzentrations-Zeit-Kurven der Produkte werden ähnliche Anomalitäten in den Verläufen beobachtet. Die Verläufe für die Selektivitäten zu Mannit und Sorbit bei 60 °C,

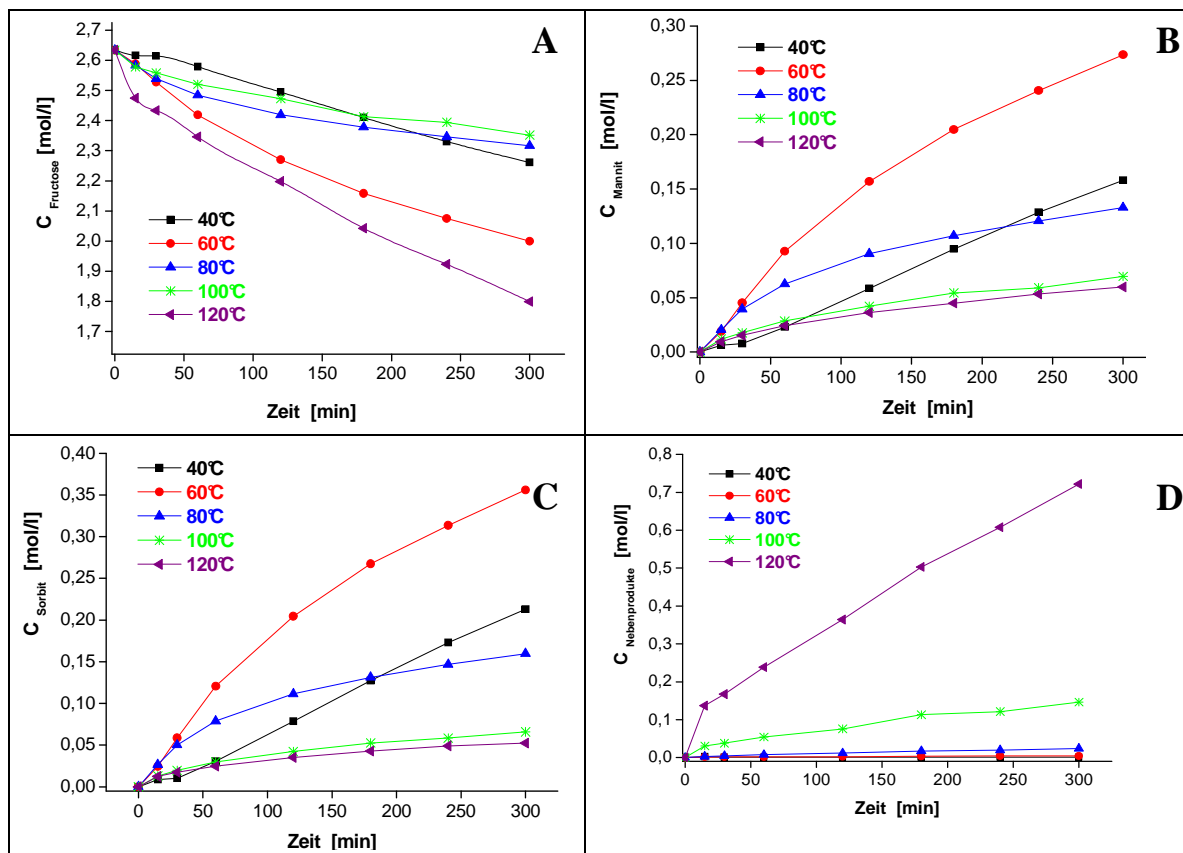


Abbildung 5-4: Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte Mannit (B), Sorbit (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, RPM = 850 U/min, t = 300 min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

80 °C, 100 °C und 120 °C weisen eine exponentielle Zunahme der Konzentration mit der Zeit auf. Hierbei nehmen die Konzentrationen für die Produkte Mannit und Sorbit bei 80 °C und 100 °C wesentlich langsamer mit der Zeit zu als bei 60 °C. Dies war aufgrund der ebenfalls geringeren Abnahme der Konzentrations-Zeit-Kurve des Edukts zu erwarten; hieraus kann jedoch nicht beurteilt werden, ob auch die gebildeten Produkte durch Zersetzung an der Katalysatoroberfläche abgebaut werden. Insbesondere für die c-t-Kurve der Produkte bei 120 °C wird dies deutlich, obwohl hier die Reaktionsgeschwindigkeit des Edukts hoch ist, wird ein geringerer Anstieg der Produkt-Konzentrationen im Vergleich zu den c-t-Verläufen bei 80 °C und 100 °C erzielt. Ein weiteres Indiz für die Überlagerung der Hydrierungs-Reaktion der Fructose mit der Zersetzung des Edukts zeigen die Konzentrations-Zeit-Kurven der Nebenprodukte. Insbesondere die lineare Zunahme der Nebenprodukt-Konzentration für die Temperaturen bei 100 °C und 120 °C deuten darauf hin, dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung wesentlich größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit der Fructose-Hydrierung (siehe Abbildung 5-4 D).

Um das Umsatz- und das Selektivitäts-Verhalten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_A besser erklären zu können, wurde dessen Metallgehalt mittels ICP-OES, Ruthenium-Partikelgröße durch TEM und H₂-Chemisorption sowie der Oxidationszustand des Rutheniums über XPS bestimmt. Die Bestimmung des Metallgehalts zeigt, dass über die beschriebene Präparationsmethode (siehe Kapitel 4.1.1) eine gute Übereinstimmung des theoretischen (1 Ma.%) mit dem effektiv ermittelten (0,99 Ma.%) Rutheniumgehalt erzielt wird (siehe auch Tabelle 4-3). Mittels der Partikelgrößenbestimmung über TEM konnten Ruthenium-Partikel zwischen 0,5 – 2,0 nm ermittelt werden. Allerdings war es nicht möglich, eine statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilung durchzuführen, da der Kontrast zwischen dem Träger und der Ru-Partikeln auf den Aufnahmen teilweise sehr gering ist. In Abbildung 5-5 ist eine TEM-Aufnahme des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_A gezeigt; es lassen sich an den Randbereichen des Trägers einige Ru-Partikel gut erkennen; sobald dickere Schichten des Trägers vorhanden sind, ist eine Unterscheidung zwischen Ru-Partikeln und Trägermaterial schwierig. Die gut sichtbaren Partikel sind sphärisch und gleichmäßig über das Trägermaterial verteilt. Anhand von EDX-Messungen in dem Bereich, in welchem die Ru-Partikel nur schwer zu erkennen sind, konnte ebenfalls eine gleichmäßige Verteilung des Rutheniums bestätigt werden. Zur Verifizierung der Ruthenium-Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen wurden zusätzlich H₂-Chemisorptions-Messungen durchgeführt. Aus den hieraus

gewonnenen Daten konnten ebenfalls Ru-Partikelgrößen von ca. 0,5 nm berechnet werden (siehe Tabelle 4-4). Damit werden die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Ru-Partikelgrößen bestätigt.

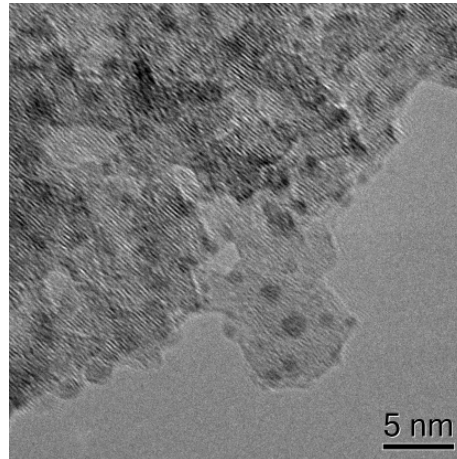


Abbildung 5-5: TEM-Aufnahme des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_A.

Die XPS-Messungen des *in-situ* reduzierten Katalysators zeigen ein komplexes Spektrum mit mehreren Ruthenium-Oxidationszuständen (siehe Abbildung 5-6). Die Auswertung des Spektrums wird zusätzlich durch die Überlagerung der Ruthenium-3d-Komponenten und der Kohlenstoff-1s-Komponenten erschwert. Für Kohlenstoff lässt sich nur der Peak bei 284 eV definitiv dem Valenzzustand C 1s zuweisen, allerdings sind auch Verschiebungen der Kohlenstoff-Bindungsenergien zu höheren und niedrigeren Energieniveaus (± 1 eV) denkbar. Allgemein kann man alle Peaks zwischen 278 – 283 eV Ru 3d_{5/2} und den Peak bei 286 eV Ru 3d_{3/2} zuordnen. Hierbei könnte der Peak bei 278,2 eV auf große metallische Ruthenium-Partikel mit nur geringem Kontakt zur Trägeroberfläche hinweisen und der Peak bei 281,1 eV

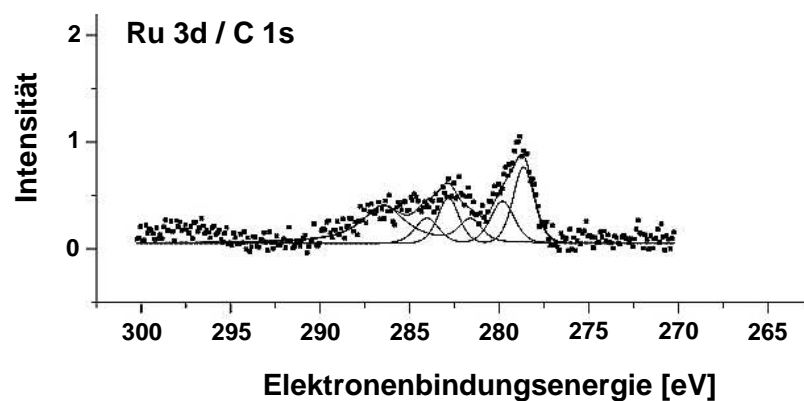


Abbildung 5-6: Normiertes XPS-Spektrum der Ru 3d- und C 1s-Komponenten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_A.

auf kleine Ru-Partikel mit einer starken Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche. Aufgrund der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und H_2 -Chemisorptions-Messungen können große metallische Ruthenium-Partikel ausgeschlossen werden. Jedoch zeigt das Spektrum deutlich, dass nicht nur metallisches Ruthenium, sondern auch kationische Ruthenium-Spezies auf der Trägeroberfläche vorhanden sind. Dies kann zum einen durch die sehr kleinen Ruthenium-Partikel verursacht werden, und zum anderen könnte dies auch auf Ruthenium-Atome hinweisen, welche in die Gitterstruktur des Aluminiumoxids aufgenommen wurden oder sich in Gitterdefekten des Aluminiumoxid-Trägers befinden. Dieser Anteil des Rutheniums steht dann nicht für die Hydrierung von Fructose zur Verfügung, was wiederum die geringe Aktivität des Katalysators erklären würde.

Ein ähnliches Verhalten des Umsatzes an Fructose und der Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten wie mit dem Katalysator Ru 1 / Al_2O_3 _A wird ebenfalls mit den Katalysatoren Ru 1 / Al_2O_3 _B und Ru 1 / Al_2O_3 /C erhalten (siehe Abbildung 5-7). Für beide Katalysatoren wird ein Anti-Arrhenius-Verhalten für die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur beobachtet, was sich auch in den Konzentrations-Zeit-Kurven widerspiegelt. Hierbei unterscheiden sich die Katalysatoren nur in der Höhe des Umsatzes und dem damit verbundenen stärkeren bzw. schwächeren Absinken des Umsatzes mit Erhöhung der Reaktionstemperatur. Die Abhängigkeit der Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten von der Reaktionstemperatur ist ebenfalls nahezu identisch im Vergleich zu dem Katalysator Ru 1 / Al_2O_3 _A. Allerdings ist der Anstieg der Nebenprodukte für den Katalysator Ru 1 / Al_2O_3 /C nicht so stark ausgeprägt wie für die Katalysatoren Ru 1 / Al_2O_3 _A und Ru 1 / Al_2O_3 _B. Aufgrund dessen ist ebenfalls der Einfluss der

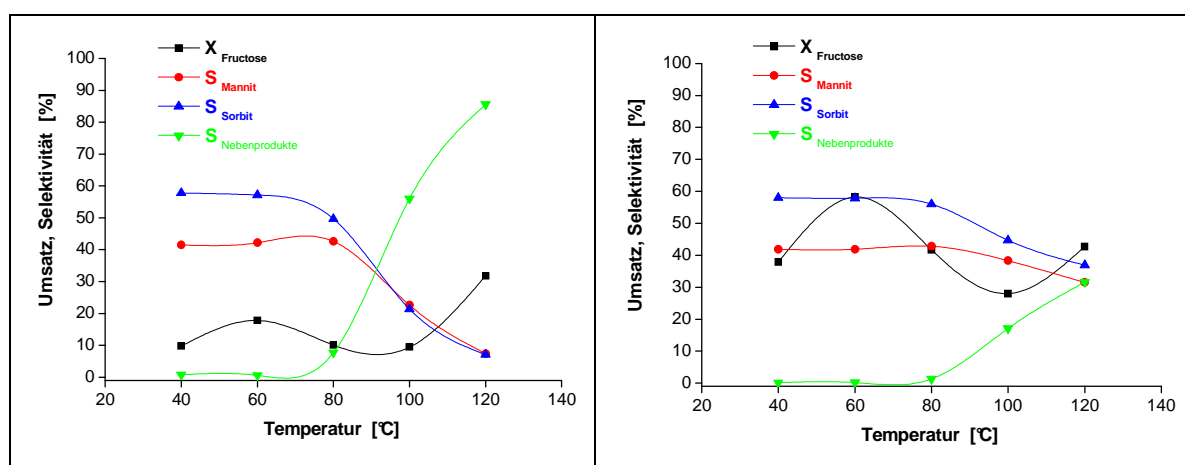


Abbildung 5-7: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an den Katalysatoren Ru 1 / Al_2O_3 _B (links) und Ru 1 / Al_2O_3 /C (rechts; Reaktionsbedingungen: $T = 40 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 140\text{ bar}$, $t = 300\text{ min}$, $V_R = 120\text{ ml}$, $\text{RPM} = 850\text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0\text{ g}$, $c(\text{Fructose}) = 40\text{ Ma.}\%$, $d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$).

Temperatur auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C, im Vergleich zu den Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃_B, weniger stark ausgeprägt (siehe Abbildung 5-7).

Die Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C zeigen, dass alle drei Katalysatoren auf den unterschiedlichen Aluminium-oxid-Trägern sich nur minimal in den untersuchten Katalysator-Eigenschaften unterscheiden. Für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C wurden Ruthenium-Metallgehalte von 1,06 Ma.% bzw. 0,99 Ma.% bestimmt (siehe auch Tabelle 4-3); dies bestätigt, dass mit der verwendeten Präparationsmethode ein gute Übereinstimmung des theoretischen mit dem effektiven Metallgehalt erzielt werden kann.

Wie bereits bei dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A bereitete auch für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C die Untersuchung der Ru-Partikelgröße mittels TEM große Schwierigkeiten. Neben dem schlechten Kontrast zwischen dem Träger und den Ru-Partikeln ist auch die Größe der Partikel nahe am Detektionslimit der eingesetzten TEM-Geräte.

Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C ist eine TEM-Aufnahme in Abbildung 5-8 gezeigt. Die Ru-Partikel weisen, aufgrund ihrer geringen Größe von 0,5 nm – 1,2 nm, einen geringen Kontrast zum Trägermaterial auf. Auch hier war eine statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilung nicht möglich. Durch EDX-Messungen konnte jedoch die gleichmäßige Verteilung des Rutheniums auf der Katalysatoroberfläche bestätigt werden. In der Literatur zur Fructose-Hydrierung wird ebenfalls von sehr kleinen Ru-Partikeln von 0,5 nm auf Kohlenstoffträgern berichtet, wobei hier neben einer anderen Metallvorläufer-Verbindung (Rutheniumtrichlorid) auch ein höherer Massegehalt (3 Ma.%) auf dem

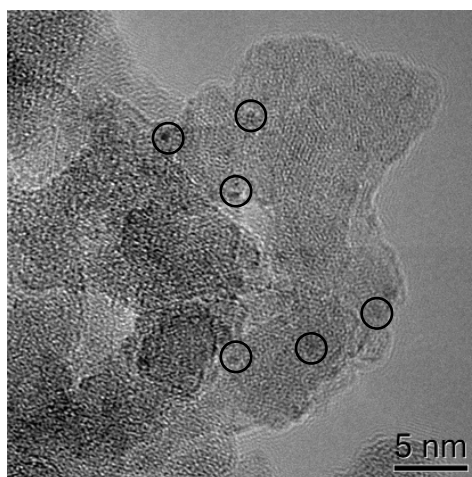


Abbildung 5-8: TEM-Aufnahme des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C (○ : Ru-Partikel).

Kohlestoffträger präpariert wurde.^[36] Die Autoren konnten ebenfalls nur über EDX-Messungen eine gleichmäßige Verteilung des Rutheniums auf der Katalysatoroberfläche belegen.

Im Vergleich zu den Ru-Partikelgrößen des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C, die mittels TEM-Untersuchungen ermittelt wurden, ergibt die Auswertung der H₂-Chemisorptions-Messungen eine geringfügig höhere Ru-Partikelgröße von ca. 2 nm (siehe Tabelle 4-4).

Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B wurde die Ru-Partikelgröße nur mittels H₂-Chemisorption bestimmt; diese ergab, dass Ru-Partikel von ca. 1,6 nm vorliegen (siehe Tabelle 4-4). Aufnahmen des Katalysators mittels TEM wurden aufgrund des geringen Kontrasts zwischen Ruthenium-Partikel und Trägermaterial der Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃/C nicht durchgeführt.

Im Gegensatz zum Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A waren XPS-Messungen mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C nicht möglich, da sich aufgrund der Kohlenstoff-Beschichtung des Trägers die Probe sehr stark elektrisch auflud. Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B wurde mittels XPS ein ähnlich komplexes Spektrum wie für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A mit mehreren Ruthenium-Oxidationszuständen und Ruthenium-Bindungsenergien im Bereich zwischen 278 – 283 eV (Ru 3d_{5/2}) und bei 286 eV Ru 3d_{3/2} erhalten (siehe Abbildung 5-9). Auch hier lässt sich nur der Peak bei 284 eV definitiv zu C 1s zuordnen, wobei Bindungsenergien mit höheren und niedrigeren Energieniveaus (± 1 eV) nicht ausgeschlossen werden können. Die Zuordnung einzelner Peaks kann auch hier nur für den Peak bei 278,2 eV (große metallische Ruthenium-Partikel mit nur geringem Kontakt zur Trägeroberfläche) und den Peak bei 281,1 eV (kleine Ru-Partikel mit starken Wechselwirkungen mit der Trägeroberfläche) erfolgen. Damit treffen die gleichen Schlussfolgerungen die bereits für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A diskutiert wurden auch für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B zu.

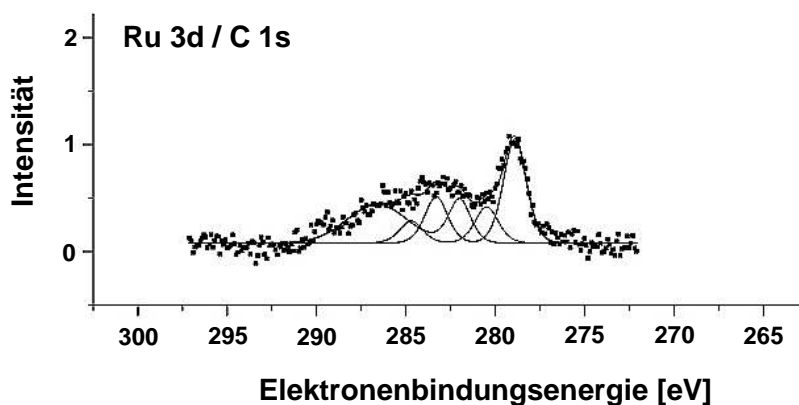


Abbildung 5-9: Normiertes XPS-Spektrum der Ru 3d- und C 1s-Komponenten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃_B.

Neben der Hydrierung von Fructose wurde für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C auch die **Hydrierung von Isomaltulose** untersucht; im Vordergrund dieser Versuchsreihe stand die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur, welche im Bereich zwischen 30 °C – 110 °C, unter den in Kapitel 5.1 verwendeten Reaktionsbedingungen für die Hydrierung von Isomaltulose, variiert wurde.

In Abbildung 5-10 sind die Ergebnisse der Temperatur-Variation der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C dargestellt. Wie bereits für die Hydrierung von Fructose mit diesem Katalysator beobachtet, tritt in der Hydrierung von Isomaltulose ebenfalls ein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes mit steigender Temperatur auf (siehe Abbildung 5-10). Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C wurde die Temperatur in 10 K Schritten erhöht. Der Umsatz an Isomaltulose steigt im Bereich zwischen 30 °C und 50 °C linear mit der Reaktionstemperatur von 36 % bei 30 °C auf 66 % bei 50 °C an und fällt dann mit steigender Temperatur bis auf 21 % bei 110 °C ab. Für die Temperaturen bei 60 °C und 70 °C ist der Umsatz nahezu gleich hoch (Umsatz = 51 % bei 60 °C und 52 % bei 70 °C). Dies könnte auf den Temperaturbereich hinweisen, in dem entweder zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen in Konkurrenz zueinander stehen oder die Reaktion durch die Adsorption der Produkte auf der Katalysatoroberfläche inhibiert wird. Im Vergleich zur Fructose-Hydrierung (siehe Abbildung 5-7) steigt der Umsatz für die Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C jedoch nicht mehr bei höheren Temperaturen an. Die Selektivitäten zu den Hauptprodukten GPM und GPS sind im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C konstant und liegen bei 43,5 % für GPM und

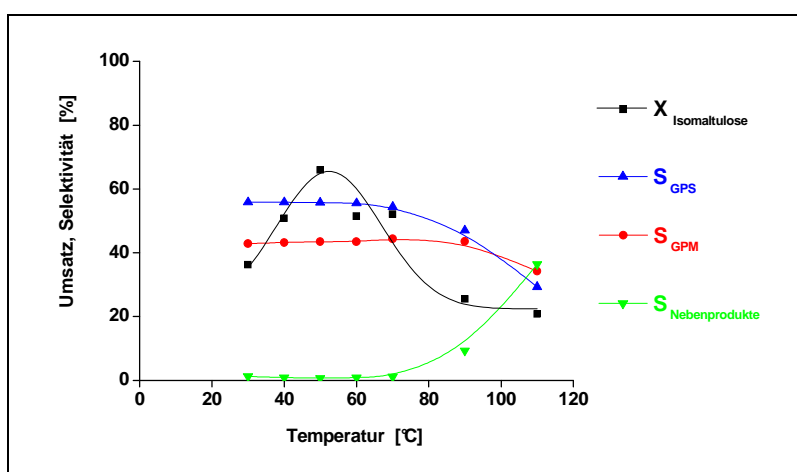


Abbildung 5-10: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, m(Katalysator) = 0,5 g, d_p < 63 µm, RPM = 850 U/min, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

55,8 % für GPS. Oberhalb von 60 °C wird insbesondere die Selektivität zu GPS stark beeinflusst und fällt bis auf 33 % bei 110 °C ab. Die Auswirkung der Reaktionstemperatur auf die Selektivität zu GPM ist nicht so stark ausgeprägt und wird erst ab 90 °C ersichtlich. Hierbei fällt die Selektivität zu GPM von 44 % bei 70 °C auf 40 % bei 110 °C ab (siehe Abbildung 5-10). Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C ist die Selektivität zu den Nebenprodukten konstant und liegt bei nur einem Prozent. Oberhalb von 70 °C steigt die Selektivität zu den Nebenprodukten exponentiell an und erreicht einen Wert von 36 % bei 110 °C. Wie für die Hydrierung von Fructose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C ist auch in der Isomaltulose-Hydrierung keine Korrelation zwischen den Katalysator-Eigenschaften, wie Ru-Partikelgröße oder spezifischer Oberfläche, und der Katalysator-Performance möglich.

Aufgrund der beobachteten Abhängigkeit des Umsatzes an Isomaltulose von der Reaktionstemperatur mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C sind in Abbildung 5-11 die Konzentrations-Zeit-Verläufe für das Edukt und die Produkte abgebildet.

Im Vergleich zu den Versuchen zur Hydrierung von Fructose nimmt in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C die Edukt-Konzentration exponentiell mit der Reaktionszeit für alle Reaktionstemperaturen ab. Hierbei unterscheiden sich die c-t-Kurven hauptsächlich in der Steigung für die einzelnen Temperaturen. Für die Temperaturen 30 °C, 40 °C und 50 °C nimmt die Steigung der c-t-Kurve mit Erhöhung der Temperatur zu, so dass ein Arrhenius-Verhalten resultiert (siehe Abbildung 5-11). Die Konzentrations-Zeit-Kurven für 60 °C und 70 °C weisen jeweils eine geringere Steigung als die c-t-Kurve bei 50 °C auf und haben über die gesamte Reaktionszeit einen nahezu identischen Verlauf. Die Steigung der c-t-Kurven bei 90 °C und 110 °C ist nahezu über die gesamte Reaktionszeit kleiner als für die niedrigste Temperatur von 30 °C (siehe Abbildung 5-11 A). Diese Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit könnte ein Indiz dafür sein, dass im Temperaturbereich zwischen 90 °C und 110 °C die Adsorption der Produkte auf der Katalysatoroberfläche wesentlich stärker bzw. bevorzugt ist und somit die Aktivzentren durch die Produkte blockiert werden. Durch letzteres würde sich auch der starke Anstieg der Nebenprodukt-Konzentration erklären lassen (siehe Abbildung 5-11 D).

Anhand der Konzentrations-Zeit-Verläufe der Produkte GPM und GPS lässt sich das Selektivitäts-Verhalten der Isomaltulose-Hydrierung gut erkennen. Insbesondere für die GPS-Konzentrations-Zeit-Kurven für 90 °C und 110 °C wird der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität zu GPS deutlich. Im Vergleich der c-t-Kurven von GPM und GPS für diese Temperaturen wird ersichtlich, dass die Steigung der c-t-Kurven für die beiden

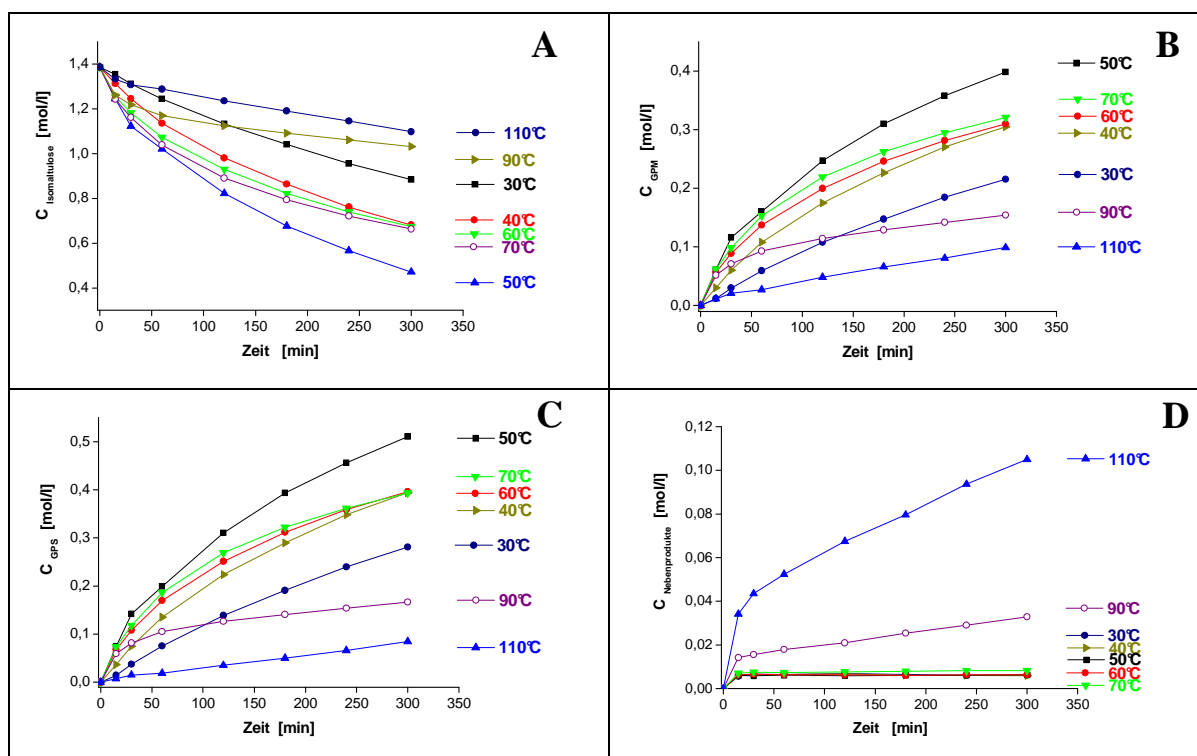


Abbildung 5-11: Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte GPM (B), GPS (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, RPM = 850 U/min, t = 300 min, m(Katalysator) = 0,5 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Hauptprodukte bei den jeweiligen Temperaturen nahezu identisch sind (siehe Abbildung 5-11 B, C).

Die Konzentrations-Zeit-Kurven der Nebenprodukte weisen im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C über die gesamte Reaktionszeit einen identischen Verlauf auf. Im Gegensatz hierzu ist für die c-t-Kurven bei 90 °C und 110 °C ein kontinuierlicher, nahezu linearer Anstieg der Nebenprodukt-Konzentration ersichtlich. Die Zunahme der Nebenprodukt-Konzentration korreliert mit der Abnahme der Selektivität zu GPS und GPM für diese Temperaturen, was wiederum auf die Zersetzung der Produkte an der Katalysatoroberfläche bei Temperaturen ≥ 90 °C schließen lässt (siehe Abbildung 5-11 D).

Um zu überprüfen, ob das Umsatz-Verhalten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Anti-Arrhenius-Verhalten) des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C unabhängig von der Katalysatormasse bzw. dem Verhältnis von Katalysatormasse zur Anfangskonzentration ist, wurde eine Temperatur-Variation zwischen 30 °C und 110 °C mit einer drastisch erhöhten Katalysatormasse von vier Gramm durchgeführt. In Abbildung 5-12 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts und der Produkte für die Temperatur-Variation mit erhöhter Katalysatormasse dargestellt.

Anhand der c-t-Kurven lässt sich zwar erkennen, dass für alle Temperaturen nach 300 min Reaktionszeit vollständiger Umsatz erzielt wird, jedoch die Steigung der c-t-Kurven nicht kontinuierlich mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 nimmt hierbei im Bereich zwischen 30 °C und 70 °C kontinuierlich von $33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$ auf $r_0 = 111 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$ zu, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten für 50 °C ($r_0 = 99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$) und 70 °C nahezu identisch sind, was auch im Verlauf der c-t-Verläufe über die gesamte Reaktionszeit beobachtet wird. Für die höheren Temperaturen von 90 °C und 110 °C nehmen die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wieder ab und zwar auf $46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$ bzw. $21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$. Dies spiegelt sich auch in der Reaktionszeit wider, bei welcher der maximale Umsatz an Isomaltulose erreicht wird. So wird für die Temperaturen bei 30 °C und 110 °C, mit den geringsten Reaktionsgeschwindigkeiten, erst nach 300 min vollständiger Umsatz erreicht und bei 50 °C bzw. 70 °C bereits nach 60 min. Für die Reaktionstemperatur von 90 °C ist die Hydrierung der Isomaltulose nach 240 min bereits abgeschlossen (siehe Abbildung 5-12).

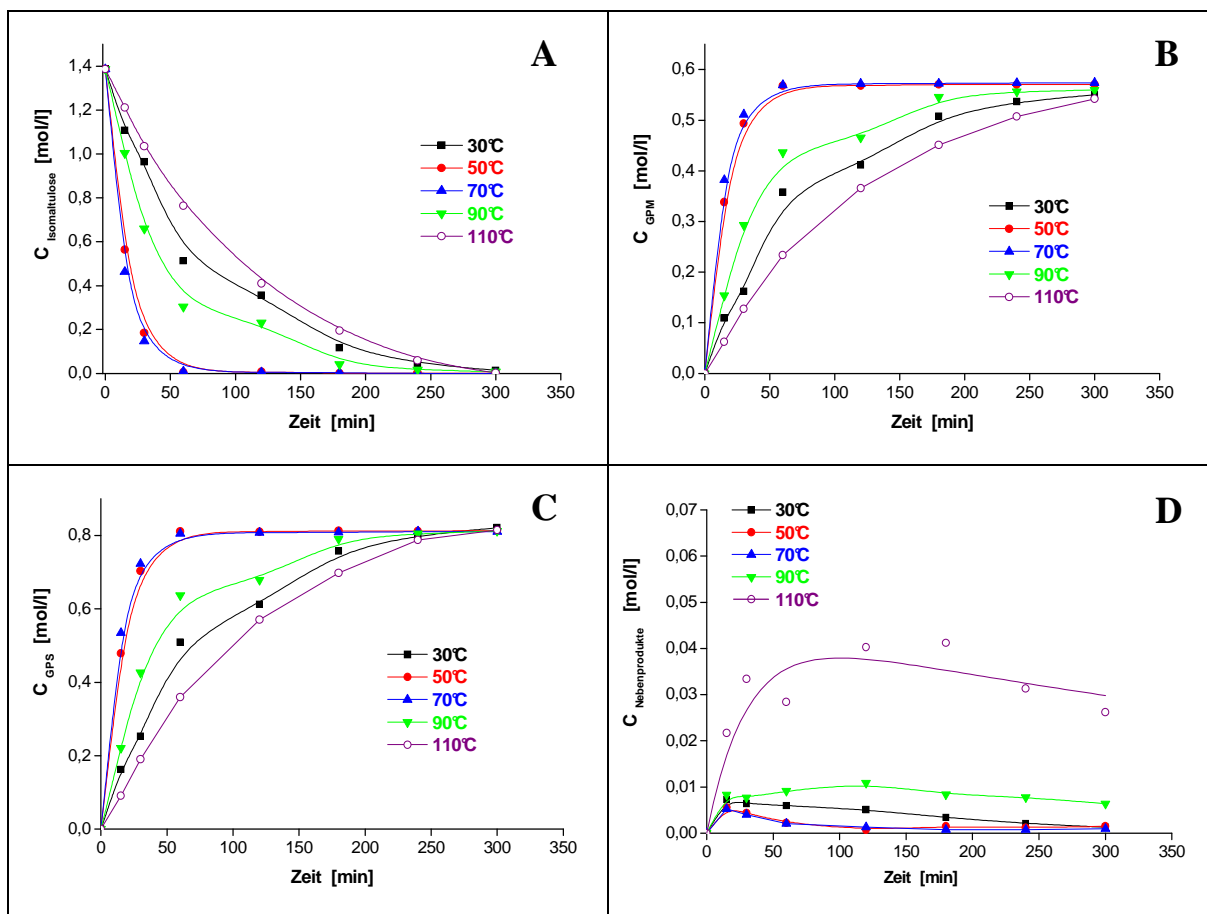


Abbildung 5-12: Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte GPM (B), GPS (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 4 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).

Die Konzentrations-Zeit-Kurven der Hauptprodukte GPM und GPS weisen ähnliche Verläufe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wie die c-t-Kurven des Edukts auf; hierbei korreliert die Zunahme der Produkt-Konzentration mit den c-t-Verläufen des Edukts (siehe Abbildung 5-12 B, C). Es lässt sich jedoch keine starke Abhängigkeit der GPS-Konzentration von der Reaktionstemperatur, wie für die Variation der Reaktionstemperatur mit einer Katalysatormasse von einem Gramm (siehe Abbildung 5-11 C und Abbildung 5-10) beobachtet, erkennen. Die Konzentration der Nebenprodukte ist im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 90 °C sehr gering und ist über die gesamte Reaktionszeit nahezu konstant. Für die Reaktionstemperatur von 110 °C wird eine etwa dreifach höhere Nebenprodukt-Konzentration erhalten, im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturen, welche jedoch nicht mit der Reaktionszeit kontinuierlich ansteigt und im Vergleich zu den Konzentrationen der Hauptprodukte gering ist (siehe Abbildung 5-12 D).

Die Abhängigkeit des Umsatzes an Isomaltulose von der Reaktionstemperatur wird am deutlichsten im Vergleich der Ergebnisse für die einzelnen Temperaturen nach 30 min Reaktionszeit (siehe Abbildung 5-13). Hier steigt der Umsatz an Isomaltulose zunächst von 30 % bei 30 °C auf 87 % bei 50 °C, durchläuft ein Maximum zwischen 50 °C und 70 °C und fällt bis auf 25 % bei 110 °C ab. Dies wiederum zeigt, dass trotz der Erhöhung der Katalysatormasse die Reaktion entweder durch die gebildeten Produkte inhibiert wird oder unterschiedliche Reaktionsmechanismen in Konkurrenz zueinander stehen.

Die Selektivitäten zu den Hauptprodukten GPM und GPS sind im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 90 °C nahezu konstant. Hierbei liegen die Selektivitäten zu GPM zwischen 38,5 % bei 30 °C und maximal 41,3 % bei 70 °C. Für die Selektivität zu GPS werden Werte zwischen 60 % bei 30 °C und 58,5 % bei 90 °C erreicht. Oberhalb von 90 °C sinken die Selektivitäten zu GPM bzw. zu GPS auf 36 % bzw. 54 % leicht ab (siehe Abbildung 5-13). Dadurch steigt die Selektivität zu den Nebenprodukten auf 9,5 % bei 110 °C an. Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 90 °C liegt die Selektivität zu den Nebenprodukten zwischen 0,3 % bei 70 °C und 1,5 % bei 30 °C (siehe Abbildung 5-13).

Die in der Fructose-Hydrierung getesteten Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren weisen somit als gemeinsame Eigenschaft ein Anti-Arrhenius-Verhalten auf. Ferner wird eine zum Teil sehr starke Bildung von Nebenprodukten ab 80 °C beobachtet, was auf die Zersetzung des Edukts oder der Produkte an der Katalysatoroberfläche hinweist bzw. deren Oligomerisierung zu langkettigen Zuckern. Anhand der Charakterisierungsdaten konnte keine Korrelation zwischen den strukturellen Eigenschaften und der Katalysator-Performance abgeleitet werden.

In der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C wurde ebenfalls ein Anti-Arrhenius-Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur festgestellt. Durch Erhöhung der Katalysatormasse konnte zwar vollständiger Umsatz an Isomaltulose erreicht werden, aber im Vergleich der Konzentrations-Zeit-Kurven zwischen den Versuchen mit niedriger und der erhöhten Katalysatormasse lassen sich ähnliche Verläufe der Kurven erkennen.

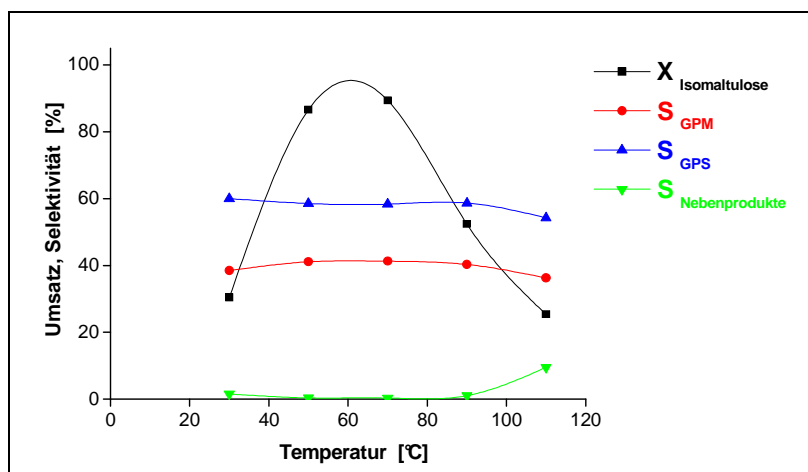


Abbildung 5-13: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur nach einer Reaktionszeit von 30 min in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, RPM = 850 U/min, t = 300 min, m(Katalysator) = 4 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

5.1.2 Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Silizium- und Titandioxid-geträgerten Katalysatoren

Die Hydrierung von Fructose an den Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ und Ru 1 / TiO₂ wurde unter den in Kapitel 5.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen unter Variation der Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 40 °C und 120 °C durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren sind die Titan- bzw. Siliziumdioxid-geträgerten Katalysatoren in der Hydrierung von Fructose wesentlich aktiver und weisen kein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes mit steigender Temperatur auf (siehe Abbildung 5-14). Mit dem Katalysator Ru 1 / SiO₂ wird ab einer Reaktionstemperatur von 60 °C bereits vollständiger Umsatz an Fructose erreicht und mit dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ ist der Umsatz schon bei 40 °C vollständig. Jedoch wird für beide Katalysatoren oberhalb einer Reaktionstemperatur von 80 °C ein Rückgang der Selektivität zu Sorbit festgestellt und eine gleichzeitige Erhöhung der Selektivität zu Mannit. Für beide

Katalysatoren sinkt die Selektivität zu Sorbit von 58,5 % im Bereich zwischen 40 °C und 80 °C auf 54,0 % bei 120 °C. Dafür steigt die Selektivität zu Mannit für den gleichen Temperaturbereich von 41,4 % auf 44,5 % bei 120 °C an. Ferner ist eine geringe Erhöhung der Selektivität zu den Nebenprodukten bei 120 °C zu erkennen (siehe Abbildung 5-14).

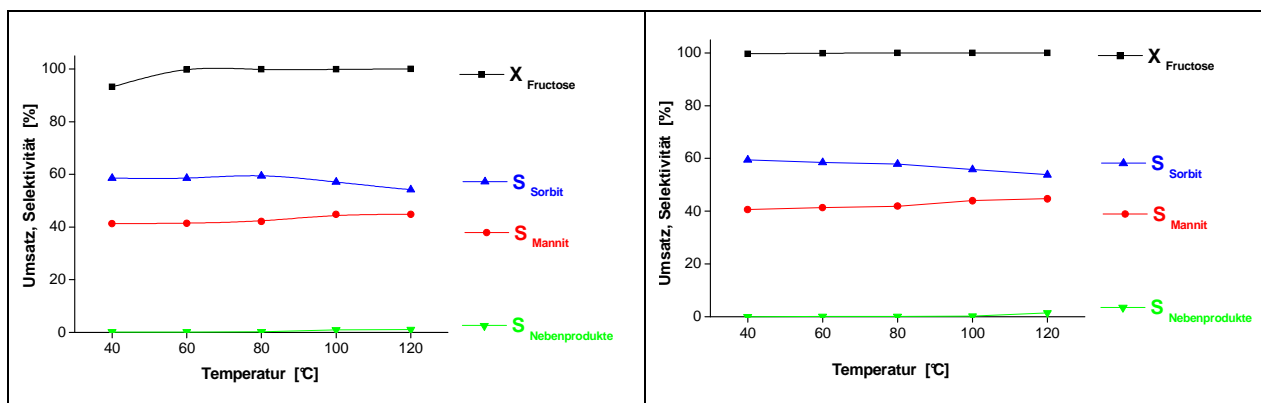


Abbildung 5-14: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose mit den Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ (links) und Ru 1 / TiO₂ (rechts; Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, V_R = 120 ml, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%,).

Somit sind die Titan- bzw. Siliziumdioxid-geträgerten Katalysatoren wesentlich aktiver als die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren (siehe Kapitel 5.1.1). Im direkten Vergleich der Katalysator-Eigenschaften, wie Ruthenium-Metallgehalt und -Partikelgröße, der Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren mit den Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ und Ru 1 / TiO₂ lassen sich jedoch keine Unterschiede erkennen. Für den Katalysator Ru 1 / SiO₂ wurde ein Ru-Metallgehalt von 0,92 Ma.% sowie mittels H₂-Chemisorption eine Ru-Partikelgröße von 0,5 nm bestimmt. Ähnliche Werte wurden auch für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ erhalten; hier wurde ein Ruthenium-Metallgehalt von 1,04 Ma.% und eine Ru-Partikelgröße von 1,4 nm (H₂-Chemisorption) ermittelt. Daraus folgt, dass sowohl der Rutheniumgehalt als auch die Partikelgröße vergleichbar mit den dies bezüglichen Eigenschaften der Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren sind (siehe Kapitel 5.1.1 sowie Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4).

Neben der Bestimmung der Ru-Partikelgröße mittels H₂-Chemisorptions-Messungen wurde für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ zusätzlich eine statistische Auswertung der Ruthenium-Partikelgröße über TEM-Aufnahmen durchgeführt (siehe Abbildung 5-15). Die hieraus ermittelte Ru-Partikelgröße von (1,5 ± 0,7) nm bestätigt das Ergebnis der H₂-Chemisorptions-Messungen von 1,4 nm.

Anhand dieser Untersuchungsergebnisse lässt sich auf den ersten Blick kein Unterschied zwischen den Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ und Ru 1 / TiO₂ erkennen, abgesehen von der

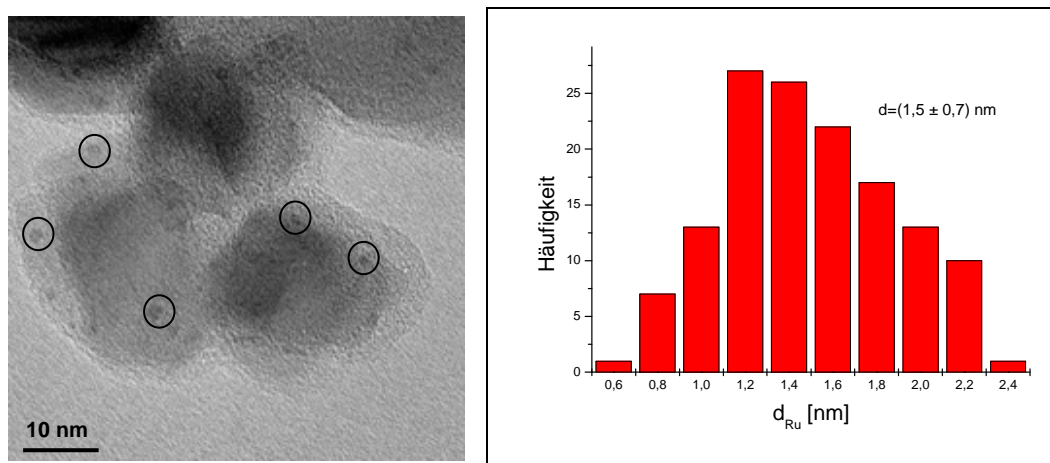


Abbildung 5-15: TEM-Aufnahme des Katalysators Ru 1 / TiO₂ (links, ○ : Ru-Partikel) und Ruthenium-Partikelgrößenverteilung (rechts).

geringeren Aktivität des Katalysators Ru 1 / SiO₂ bei 40 °C. Jedoch unterscheiden sich die XPS-Spektren der beiden Katalysatoren deutlich voneinander. So wird für den Katalysator Ru 1 / SiO₂ ein vergleichbares komplexes Spektrum wie für die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren mit mehreren Ruthenium-Oxidationszuständen und -Bindungsenergien im Bereich zwischen 278 – 283 eV für Ru 3d_{5/2} erhalten (siehe Abbildung 5-16). Allerdings ist für den Siliziumdioxid-geträgerten Katalysator der Peak bei 286 eV (Ru 3d_{3/2}) nicht so stark ausgeprägt wie für die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren. Im Gegensatz hierzu lassen sich im XPS-Spektrum des Katalysators Ru 1 / TiO₂ zwei deutliche Peaks erkennen. Hierbei steht der Peak bei 281 eV (Ru 3d_{5/2}) für Ruthenium in den Oxidationsstufen 2 bzw. 3, und der Peak bei 285,5 eV könnte auf sehr kleine metallische Rutheniumpartikel hinweisen. Letzterer Peak überlagert den Kohlenstoff 1s Peak bei 284 eV, was zu einer Verbreiterung des Peaks führt. Aufgrund der Ergebnisse aus den TEM-Untersuchungen und den H₂-Chemisorptionsmessungen lässt sich somit auf eine Mischung aus vollständig reduzierten und nicht

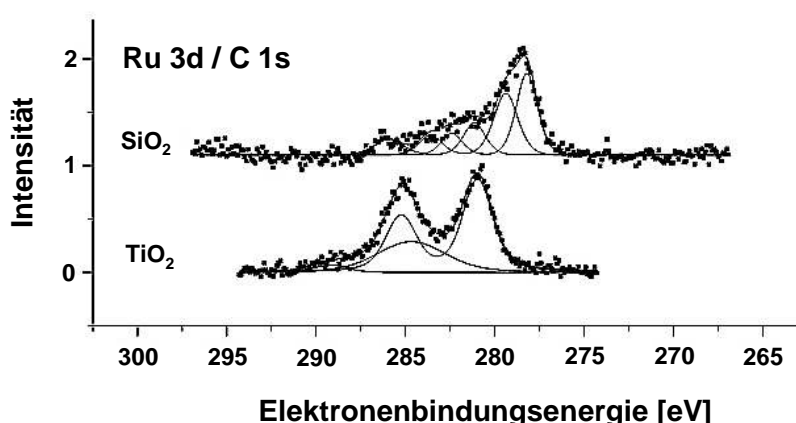


Abbildung 5-16: Normiertes XPS-Spektrum der Ru 3d- und C 1s-Komponenten der Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ und Ru 1 / TiO₂.

vollständig reduzierten Ruthenium-Partikeln schließen. Hiermit kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich Ru^{2+} bzw. Ru^{3+} Atome in die Kristallstruktur des Trägers eingelagert haben und somit für die Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Ferner lässt sich anhand der Unterschiede in den XPS-Spektren der Katalysatoren Ru 1 / SiO_2 und Ru 1 / TiO_2 kein Einfluss auf die Katalysator-Performance erkennen; diese ist im Vergleich zu den Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren wesentlich besser.

Im Vergleich der charakterisierten Katalysator-Eigenschaften aller getesteten Katalysatoren lässt sich somit kein Hinweis auf die beträchtlichen Aktivitäts-Unterschiede zwischen den Aluminiumoxid- und den Titan- bzw. Siliziumdioxid-geträgerten Katalysatoren feststellen. Dieses unterschiedliche Umsatz-Verhalten zwischen den Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid und Titan- bzw. Siliziumdioxid kann möglicherweise auf die Aciditäten der Trägermaterialien zurückgeführt werden. Durch die Acidität der Trägers ist eine Zersetzung der Produkte bzw. des Edukts, insbesondere bei höheren Temperaturen, an der Katalysatoroberfläche denkbar.

Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators Ru 1 / SiO_2 unter den gewählten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 5-14) ist kein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes zu erkennen. Daher wurden weitere Versuche mit reduzierter Katalysatormasse durchgeführt, um zu überprüfen, ob ein Anti-Arrhenius-Verhalten, wie es für die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren beobachtet wurde, auch für den Katalysator Ru 1 / SiO_2 auftritt.

In Abbildung 5-17 sind die Ergebnisse der Temperaturvariation mit verminderter Katalysatormasse dargestellt. Der Umsatz an Fructose steigt für die niedrigere Katalysatoreinwaage über den gesamten Temperaturbereich linear von 37 % bei 40 °C auf 54 % bei 120 °C an. Im Gegensatz zum Umsatz an Fructose, lässt sich oberhalb einer Temperatur von 80 °C ein Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten erkennen. Hierbei steigt die Selektivität zu Mannit mit Erhöhen der Temperatur von 42 % bei 80 °C auf 48 % bei 120 °C, und die Selektivität zu Sorbit fällt innerhalb dieses Temperaturbereichs von 59 % bei 80 °C auf 45 % bei 120 °C. Für die Selektivität zu den Nebenprodukten ist ebenfalls ein Anstieg im genannten Temperaturbereich von 0,5 % bei 80 °C auf 7 % bei 120 °C zu erkennen (siehe Abbildung 5-17). Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit, welcher ab einer Temperatur von 80 °C auftritt, korreliert mit der Verschiebung der Zusammensetzung der Fructose-Tautomere in der Reaktionslösung (siehe Kapitel 2.3.2). Durch Erhöhen der Temperatur der Fructose-Lösung von 20 °C auf 80 °C nimmt der Anteil der Pyranoseformen (α - und β -) von 75 % auf 55 % ab, dafür nimmt der Anteil der α -Furanoseform um das 2,5 fache auf 10 % zu

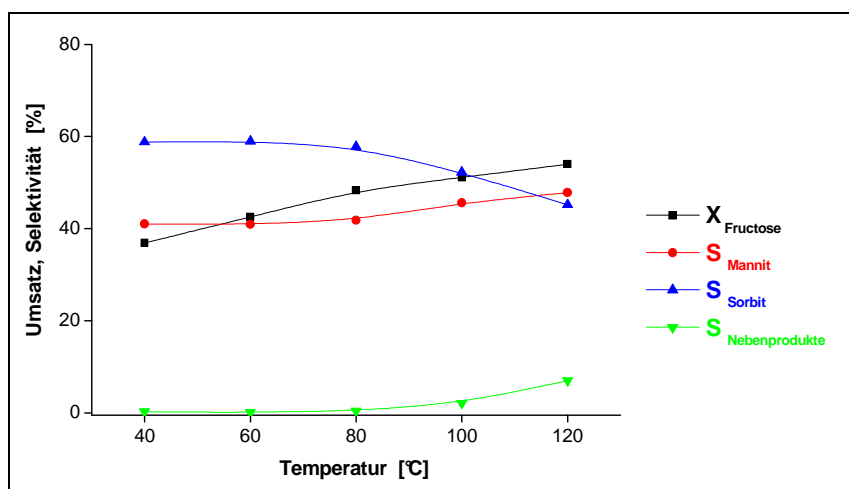


Abbildung 5-17: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / SiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

und der Anteil der β -Furanoseform um das 1,5 fache auf 32 %.^[31-33] Somit erhöht sich der Anteil der Fructose-Tautomere, welche in der Hydrierung zu den Produkten umgesetzt werden (α -Furanose ergibt Sorbit und β -Furanose Mannit).^[35,36] Trotz der Erhöhung der α -Furanose wirkt sich dies nicht in einem Anstieg der Selektivität zu Sorbit aus, sondern genau gegenteilig in einer Zunahme der Selektivität zu Mannit (siehe Abbildung 5-17). Die Selektivität zu Sorbit nimmt mit Erhöhung der Temperatur immer weiter ab und im gleichen Zuge steigt die Selektivität zu Mannit an, so dass bei einer Temperatur von 120 °C die Selektivitäten zu den Hauptprodukten nahezu gleich groß sind (Mannit 48 % und Sorbit 45 %). Dies deutet entweder auf eine bevorzugte Adsorption der β -Furanose-Tautomere oder eine stärkere Wechselwirkung dieser mit der Katalysatoroberfläche mit steigender Temperatur hin. Ferner könnte durch die weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auch das Tautomeren-Verhältnis weiter zugunsten der Furanoseformen bzw. des β -Furanose-Tautomers verschoben werden. Ein endgültiger Schluss kann jedoch nicht gezogen werden, da für Temperaturen oberhalb von 80 °C keine Daten zur Tautomeren-Verteilung zur Verfügung stehen.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Selektivitäten zu Mannit und Sorbit von der Reaktionstemperatur lässt sich auch für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ mit einer beträchtlich, d.h. auf 0,1 g verringerten Katalysatormasse erkennen, wobei hier die Selektivitäten schon ab einer Temperatur von 60 °C beeinflusst werden (siehe Abbildung 5-18). Insbesondere die Selektivität zu Sorbit sinkt kontinuierlich von 58,0 % bei 40 °C auf 32,8 % bei 120 °C ab. Im Gegensatz hierzu steigen die Selektivitäten zu Mannit und den Nebenprodukten an: Die Selektivität zu Mannit erhöht sich im gleichen Temperaturbereich von 41,2 % auf 49,0 % und

die Selektivität zu den Nebenprodukten nimmt erst ab einer Temperatur von 80 °C deutlich zu (von 1,5 % bei 80 °C auf 18,2 % bei 120 °C). Diese Umkehrung des Selektivitäts-Verhaltens kann entweder auf die bereits für den Katalysator Ru 1 / SiO₂ beschriebene Verschiebung der Tautomeren-Zusammensetzung bzw. einer bevorzugten/stärkeren Adsorption der β -Furanose-Isomers zurückzuführen sein oder auf die Zersetzung von Sorbit an der Katalysatoroberfläche. Insbesondere letzteres ist verantwortlich für den starken Rückgang der Sorbit-Selektivität, da diese im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 120 °C um 25 % abnimmt und im Gegenzug die Selektivität zu den Nebenprodukten um 18 % ansteigt (siehe Abbildung 5-18).

Der Umsatz an Fructose steigt im gesamten Temperaturbereich linear von 12,3 % bei 40 °C auf 27,9 % bei 120 °C an und weist somit kein Anti-Arrhenius-Verhalten auf (siehe Abbildung 5-18). Hiermit kann ausgeschlossen werden, dass es durch die starke Zunahme der Selektivität zu den Nebenprodukten zu einer Blockierung von Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche kommt. Außerdem lässt diese Beobachtung den Schluss zu, dass die für Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Basis beobachtete anormale Temperaturabhängigkeit des Umsatzes in unmittelbarem Zusammenhang mit der starken Bildung von Nebenprodukten und damit zu Desaktivierungsprozessen, vermutlich aufgrund der Acidität des Trägers, steht.

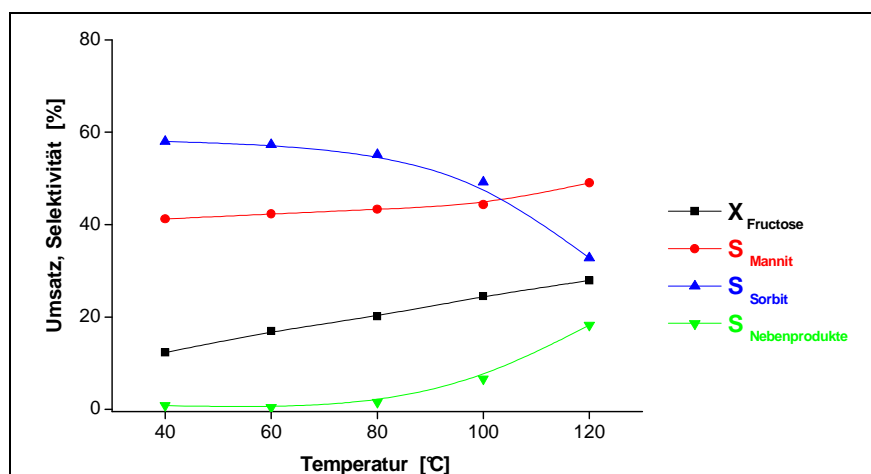


Abbildung 5-18: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,1 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Neben den Versuchen zur Hydrierung von Fructose wurde für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ auch die **Hydrierung von Isomaltulose** untersucht. Hierbei stand zunächst die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur im Vordergrund der Untersuchung. Die Variation der Temperatur erfolgte unter den bereits in Kapitel 5.1.1

beschriebenen Reaktionsbedingungen für die Hydrierung von Isomaltulose. Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators Ru 1 / TiO₂ wurde die Katalysatormasse, im Vergleich zu den Versuchen mit den Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren, um die Hälfte, d.h. auf 0,25 g, verringert.

In Abbildung 5-19 ist die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Temperatur für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ in der Hydrierung von Isomaltulose dargestellt. Der Umsatz an Isomaltulose steigt nahezu linear mit der Reaktionstemperatur von 77 % bei 30 °C auf bereits vollständigen Umsatz bei 90 °C an. Dies bestätigt die bereits in der Hydrierung von Fructose beobachtete sehr hohe Aktivität des Katalysators Ru 1 / TiO₂. Für die Selektivitäten zu den Hauptprodukten GPM und GPS ist mit steigender Temperatur ein ähnlicher Verlauf wie in der Hydrierung von Fructose zu erkennen (vergleiche hierzu Abbildung 5-14), wobei hier ein schwächerer Einfluss der Temperatur über den gesamten Temperaturbereich vorhanden ist: Die Selektivität zu GPM steigt von 42 % bei 30 °C auf 47 % bei 110 °C an. Im Gegenzug fällt die Selektivität zu GPS von 57 % bei 30 °C auf 52 % bei 110 °C ab (siehe Abbildung 5-19).

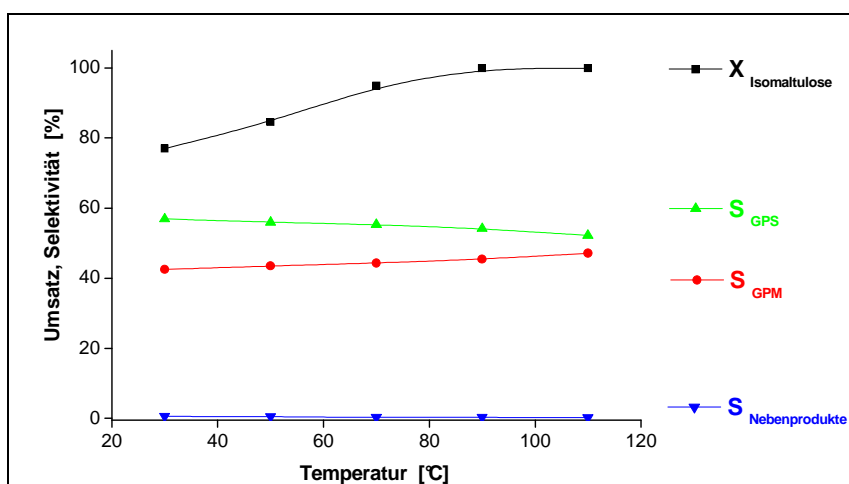


Abbildung 5-19: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Der geringere Temperatureinfluss ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass Isomaltulose nur über die beiden Fructofuranose-Tautomere (α - und β -) und die Glucose-Einheit der Isomaltulose auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren kann und somit die Anzahl der Adsorptionsmöglichkeiten im Vergleich zur Fructose-Hydrierung geringer ist. Daraus folgt, dass die Adsorptionsstärke aller adsorbierenden Spezies (Furanoseformen und Glucose-Einheit der Isomaltulose) annähernd gleich groß sein müssen. Dessen ungeachtet muss eine

bevorzugte Adsorption des α -Isomers aufgrund des Selektivitäts-Verhältnisses (GPM 42 % bis 47 % und GPS 52 % bis 57 %) vorhanden sein (siehe Kapitel 5.1). Im Vergleich zur Fructose-Hydrierung tritt für den Katalysator Ru 1 / TiO₂ in der Hydrierung von Isomaltulose kein Wechsel der Selektivitäts-Verhältnisse auf, jedoch lässt sich ein geringe Zu- bzw. Abnahme der Selektivitäten zu GPM und GPS mit steigender Temperatur erkennen.

5.2 Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor

Aufgrund der Ergebnisse der Temperaturvariation an Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren im 300 ml Batch-Reaktor in der Hydrierung von Fructose und Isomaltulose (siehe Kapitel 5.1.1), sollten diese nun auch in einem kontinuierlichen arbeitenden Reaktor untersucht werden.

Für die **Hydrierung von Fructose** wurden die Versuchsbedingungen in Anlehnung zu den Versuchen im Batch-Reaktor (Temperaturbereich und Druck) sowie an die in Literatur für die Hydrierung von Glucose beschriebenen Werte angepasst:^[5] LHSV = 1,4 h⁻¹, p = 140 bar, T = 40 °C – 100 °C, KH:H₂ = 1:10, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 33 L/h. Hierbei wurde im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen die LHSV erhöht, um über den gesamten Variationsbereich die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur zu beobachten.

In Abbildung 5-20 sind die Ergebnisse zur Variation der Reaktionstemperatur am Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A im Trickle-Bed-Reaktor dargestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen im Batch-Reaktor lässt sich für die Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor kein Einbruch des Umsatzes mit steigender Temperatur feststellen. Der Umsatz steigt von 22 % bei 40 °C auf bereits 100 % bei 80 °C, die weitere Erhöhung der Temperatur auf 100 °C übt keinen Einfluss auf den Umsatz aus. Für die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit lässt sich im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 80 °C kein Einfluss durch die Temperatur erkennen. Innerhalb dieses Intervalls wird eine Selektivität zu Mannit von 39,5 % und eine Selektivität zu Sorbit von 60 % erzielt (siehe Abbildung 5-20). Bei einer Temperatur von 100 °C wird ebenfalls eine Selektivität zu Mannit von 39,5 % erzielt, jedoch sinkt die Selektivität zu Sorbit, aufgrund des Anstiegs der Nebenprodukt-Konzentration auf 1,4 %, um ein Prozent auf 59 %.

Für die Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A wird, wie für die Hydrierung im Batch-Reaktor, damit das in der Literatur

beschriebene Selektivitäts-Verhältnis von Mannit zu Sorbit (40 % zu 60 %) erhalten (vergleiche Abbildung 5-20 und Abbildung 5-3).^[35,36] Jedoch wird im Gegensatz zu den Versuchen im Batch-Reaktor keine Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten mit der Temperatur beobachtet; insbesondere der Anstieg der Nebenprodukte fällt wesentlich geringer aus (vgl. Abbildung 5-20 und Abbildung 5-3).

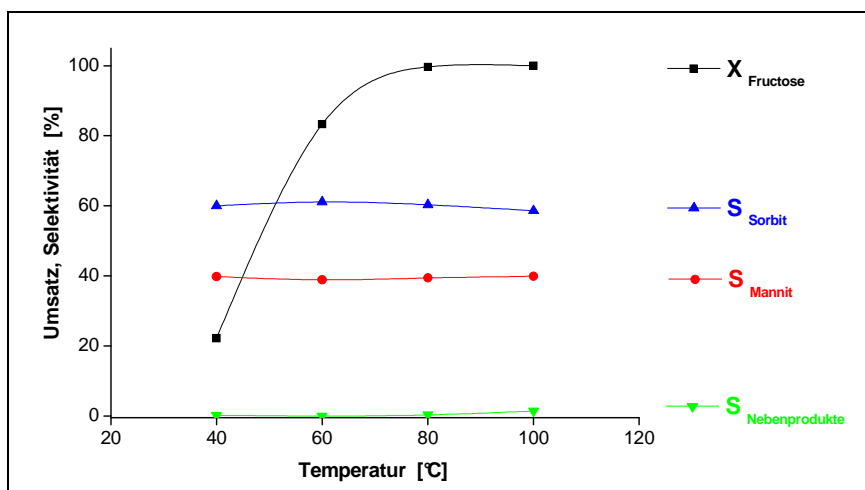


Abbildung 5-20: Variation der Reaktionstemperatur für die Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor am Katalysator $Ru\ 1 / Al_2O_3_A$ (Reaktionsbedingungen: $LHSV = 1,4\ h^{-1}$, $p = 140\ bar$, $T = 40\ ^\circ C - 100\ ^\circ C$, $\dot{U}(H_2) = 33\ l/h$, $KH:H_2 = 1:10$, $d_p = 0,8 - 1,25\ mm$, $c(Fructose) = 40\ Ma.\%$).

Dieses unterschiedliche Verhalten im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor des Katalysators $Ru\ 1 / Al_2O_3_A$ könnte in den verschiedenen Reaktionsführungen der beiden Reaktoren liegen. In einem Trickle-Bed-Reaktor fließt die Flüssigphase, in diesem Fall die Fructose-Lösung, als ein dünner Film kontinuierlich über den Katalysator, wobei die Gasphase und die Katalysatorschüttung die Hauptphase im Reaktor darstellen. Aufgrund dieses Sachverhalts ergeben sich im Trickle-Bed-Reaktor zwei mögliche Diffusions-Mechanismen für den Übergang von Wasserstoff an die Aktivzentren; zum einen aus der Gasphase in die Fructose-Lösung und zum anderen ohne Kontakt zur Flüssigphase direkt durch die Gas/Feststoff-Phasengrenze. Insbesondere letztere Möglichkeit kann bei einer nicht vollständigen Benetzung oder bei Vorhandensein von trockenen Stellen innerhalb der Katalysatorschüttung vorkommen; dies konnte jedoch durch die durchgeführte visuelle Untersuchung der Katalysatorbenetzung im Glas-Trickle-Bed-Reaktor ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.3.5). Im Gegensatz zum Trickle-Bed-Reaktor liegt im Batch-Reaktor eine Suspension des Katalysators in der Fructose-Lösung vor, so dass der Stofftransport des Wasserstoffs nur durch Diffusion von der Gasphase in die Flüssigphase und von dort zum Aktivzentrum erfolgen kann. Daraus folgt, dass in beiden Reaktortypen der gleiche Diffusions-

Mechanismus vorliegen sollte, unter der Annahme, dass die Katalysatorschüttung im Trickle-Bed-Reaktor vollständig benetzt ist. Allerdings erfolgt die Diffusion von der Gasphase in die Flüssigphase im Trickle-Bed-Reaktor direkt am Katalysatorpellet. Im Batch-Reaktor erfolgt zunächst der Übergang in die Flüssigkeit, welche die Hauptphase darstellt, und von dort zum Katalysatorpellet, so dass hier noch zusätzlich die Diffusion zum Katalysatorpellet erfolgen muss.

Weitere Aspekte für die Unterschiede zwischen Batch- und Trickle-Bed-Reaktor sind die Kontaktzeit zwischen Fructose-Lösung und Katalysator sowie das molare Verhältnis von Fructose zu Ruthenium. Im Trickle-Bed-Reaktor verbleibt die Edukt/Produkt-Lösung bei einer LHSV von $1,4 \text{ h}^{-1}$ nur ca. 38,0 min im Reaktor (gemessene Verweilzeit bei einer LHSV von $1,5 \text{ h}^{-1}$ beträgt 37,3 min), im Batch-Reaktor hingegen beträgt die Kontaktzeit zwischen Katalysator und Edukt/Produkt-Lösung 300 min. Aufgrund der wesentlich längeren Kontaktzeit im Batch-Reaktor kann es insbesondere bei höheren Temperaturen zur Zersetzung des Edukts oder der Produkte an der Katalysatoroberfläche bzw. deren Oligomerisierung zu langkettigen Zuckern kommen. Im Trickle-Bed-Reaktor ist die Kontaktzeit wesentlich kürzer, so dass die Zersetzung des Edukts oder der Produkte vermieden werden kann.

Zudem unterscheiden sich die molaren Verhältnisse zwischen Fructose und Ruthenium (Substrat/Ruthenium) wesentlich zwischen Batch- und Trickle-Bed-Reaktor. Im Batch-Reaktor liegt, bei einer Katalysatormasse von einem Gramm, ein Substrat/Ruthenium-Verhältnis von 4046 mol/mol vor. Im Vergleich hierzu beträgt dieses im TBR 73,5 mol/mol (LHSV von $1,4 \text{ h}^{-1}$, Katalysatormasse ca. 25,7 g). Aufgrund der wesentlich höheren Katalysatormasse im TBR steht für die Hydrierung von Fructose somit eine größere Aktivzentren-Konzentration zur Verfügung.

Aufgrund dieser merklichen Unterschiede in der Reaktionsführung, der Kontaktzeit und dem Substrat/Ruthenium-Verhältnis ist ein Vergleich der Ergebnisse zwischen Batch- und Trickle-Bed-Reaktor nur bedingt möglich.

Im Gegensatz zur Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ wurde für die **Isomaltulose-Hydrierung** der Einfluss unterschiedlicher Aluminiumoxide auf Umsatz und Selektivität untersucht. Hierzu wurden die bereits in der Fructose-Hydrierung im Batch-Reaktor verwendeten Trägermaterialien $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/C}$, (Kohlenstoff beschichtetes γ -Aluminiumoxid), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (γ -Aluminiumoxid), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ (Boehmit-Struktur) sowie ein bisher noch nicht verwendetes, mit Kohlenstoff beschichtetes, Aluminiumoxid/Siliziumdioxid ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2\text{/C}$) eingesetzt. Die Versuchsbedingungen für die Hydrierung von

Isomaltulose wurden in Anlehnung an die in Literatur für die Hydrierung von Glucose beschriebenen Werte sowie an industrielle Bedingungen für die Hydrierung von Isomaltulose im Suspensions-Verfahren angepasst:^[5,14,15] LHSV = 0,8 h⁻¹, p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 5 \text{ l/h}$, KH:H₂ = 1:5, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%. Für den Ruthenium-Katalysator, mit dem die besten Ergebnisse bezogen auf Standzeit, Umsatz und dem Verhältnis der Selektivitäten von GPM zu GPS erzielt werden, sollten dann weitere Untersuchungen unter Variation der Reaktionsbedingungen: Druck, LHSV und Isomaltulose-Konzentration durchgeführt werden. Als wichtigstes Kriterium für die Auswahl des Katalysators wird hierbei, neben einer hohen Standzeit, das Selektivitäts-Verhältnis zwischen GPM und GPS herangezogen; dieses sollte bei hohem Umsatz an Isomaltulose bei 40 % zu 60 % (GPM zu GPS) liegen. Damit soll zum einen die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der Fructose-Hydrierung und des hierfür in der Literatur beschriebenen Selektivitäts-Verhältnisses überprüft werden. Zum anderen ist für eine industrielle Produktion eine hohe Selektivität zu GPS erwünscht.^[15,35-37] Durch die hohe Selektivität zu GPS wird die weitere Auftrennung des Isomeren-Gemischs durch Kühlungskristallation erleichtert, und es werden höhere Reinheiten der beiden Isomere erreicht.^[37]

In Abbildung 5-21 sind die Ergebnisse der Isomaltulose-Hydrierung für die getesteten Katalysatoren zusammengefasst. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C ein Umsatz an Isomaltulose von 98 % erzielt. Alle anderen Katalysatoren erreichen Umsätze von >99 %. Die Selektivität zu den Hauptprodukten GPM und GPS sind für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C ähnlich und liegen für GPM zwischen 44 % (Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C) und 46 % (Ru 1 / Al₂O₃_B) und für GPS zwischen 54 % (Ru 1 / Al₂O₃_B) und 56 % (Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C). Im Vergleich zu den Ergebnissen der Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃_B in der Hydrierung von Isomaltulose im Batch-Reaktor wird hier zwar eine höhere Selektivität zu GPS erreicht, jedoch nicht das vorgegebene Verhältnis von GPM zu GPS von 40 % zu 60 %. Nur mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C werden Selektivitäten zu GPM von 38 % und zu GPS von 62 % erzielt. Somit erfüllt der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C als einziger die Anforderung des Selektivitäts-Verhältnisses bei *vollständigem* Umsatz (siehe Abbildung 5-21).

Im Vergleich der Standzeiten der Katalysatoren weist ebenfalls der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C die höchste Betriebsdauer (Time On Stream, TOS) bei gleich bleibendem Umsatz auf (TOS > 3200 h, siehe Tabelle 5-2). Für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C und Ru 1 / Al₂O₃_A werden wesentlich kürzere Betriebszeiten bei gleich bleibendem Umsatz

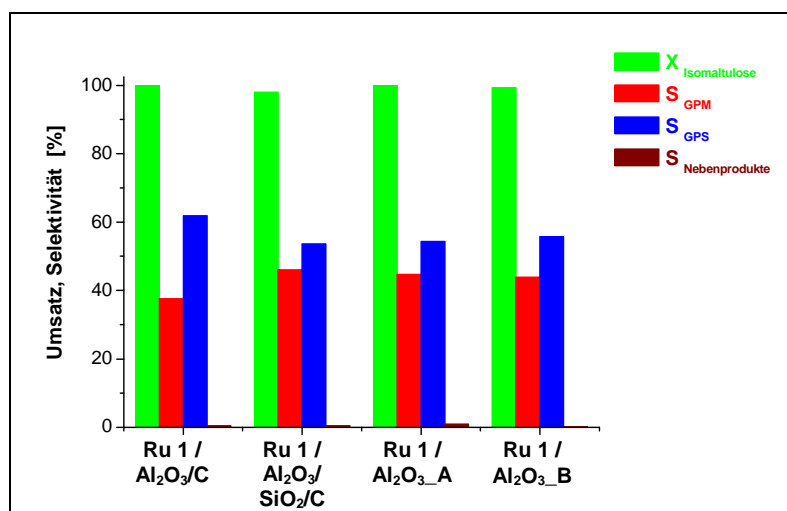


Abbildung 5-21: Variation der Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor (Reaktionsbedingungen: $LHSV = 0,8 \text{ h}^{-1}$, $p = 150 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ °C}$, $\dot{U}(H_2) = 5 \text{ l/h}$, $KH:H_2 = 1:5$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$).

erreicht. Für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/SiO₂/C wird bereits nach einer TOS von 120 h die Desaktivierung des Katalysators beobachtet und der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_A erreicht eine TOS von ca. 770 h ohne einen merklichen Aktivitätsverlust (siehe Tabelle 5-2). Mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃_B wurde kein Langzeit-Versuch über mehr als 200 h Betriebszeit durchgeführt; daher kann zu diesem Katalysator keine Aussage über die Desaktivierung als Funktion der Betriebszeit getroffen werden.

Tabelle 5-2: Abhängigkeit der Desaktivierung der Katalysatoren von der Betriebszeit in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor an unterschiedlichen Katalysatoren (Reaktionsbedingungen: $LHSV = 0,8 \text{ h}^{-1}$, $p = 150 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ °C}$, $\dot{U}(H_2) = 5 \text{ l/h}$, $KH:H_2 = 1:5$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$).

Katalysatorbezeichnung	TOS [h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	20	100,0	47,0	52,3	0,7
	770	98,9	43,2	56,0	0,8
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C	20	100,0	47,1	52,4	0,5
	120	96,4	45,7	53,2	1,1
Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C	21	100,0	45,6	54,0	0,4
	3204	98,2	37,5	61,9	0,6

Die Ergebnisse der Träger-Variation in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor zeigen, dass auch hier ein deutlicher Einfluss des Reaktortyps auf den Umsatz und die Selektivitäten vorhanden ist, was bereits für die Fructose-Hydrierung festgestellt wurde.

Insbesondere die Selektivität zu den Nebenprodukten ist im Trickle-Bed-Reaktor für die Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A, Ru 1 / Al₂O₃_B und Ru 1 / Al₂O₃/C wesentlich geringer (jeweils < 1 %) im Vergleich zu den Ergebnissen im Batch-Reaktor (vergleiche hierzu Abbildung 5-2 und Abbildung 5-21). Zudem tritt ein Wechsel im Selektivitäts-Verhalten der Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃_A und Ru 1 / Al₂O₃_B auf; hier wird für beide Katalysatoren eine erhöhte Selektivität zu GPS im Vergleich zu den Ergebnissen im Batch-Reaktor festgestellt (Ru 1 / Al₂O₃_A Batch: GPS 34 %, GPM 35 %; TBR: GPS 54 %, GPM 45 %; Ru 1 / Al₂O₃_B Batch: GPS 43 %, GPM 42 %; TBR: GPS 56 %, GPM 44 %).

Im Vergleich zu den Ergebnissen des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C im Batch-Reaktor wird im Trickle-Bed-Reaktor eine leichte Verschiebung des Selektivitäts-Verhaltens zugunsten von GPS erreicht, welches über eine Betriebszeit von >3000 h bei gleich bleibendem hohem Umsatz gehalten wird. Dieses industriellen Ansprüchen genügende Selektivitäts- und Umsatz-Verhalten wurde für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C bereits in früheren Untersuchungen im Arbeitskreis zur Hydrierung von Glucose beobachtet.^[5] Hier wurde der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Vergleich zu einem industriellen Nickel-Träger-Katalysator mit einem Metallgehalt von 66 Ma.% unter gleichen Bedingungen in der Hydrierung von Glucose getestet. Auch hier wies der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C über eine Betriebszeit von mehr als 1000 h einen hohen Umsatz an Glucose bei einer Selektivität zu Sorbit von >99 % auf. In dieser Untersuchung zeichnete sich der Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C, im Vergleich zu dem industriellen Nickel-Katalysator, dadurch aus, dass keine Veränderungen an der Katalysatoroberfläche in Bezug auf spezifische Oberfläche, Porengrößenverteilung und Ru-Partikelgrößenverteilung nach Beendigung des Versuchs zu erkennen waren. Ferner konnte kein Austrag von Aktivmetall, aufgrund der chelatisierenden Eigenschaften der Glucose (siehe hierzu Kapitel 2.3.1), festgestellt werden. Im Vergleich hierzu wies der industrielle Nickel-Katalysator starkes Leaching des Aktivmetalls (Verlust von 25 % Nickel innerhalb von 400 h TOS) und deutliche Veränderung auf der Katalysatoroberfläche auf. Neben dem Verlust von Aktivmetall wurde eine Verringerung der spezifischen Oberfläche von 180 m²/g auf 85 m²/g und eine Agglomeration der Nickel-Partikel festgestellt (Anstieg des mittleren Ru-Partikeldurchmessers von 10 nm auf 29 nm).

Aufgrund der industriellen Anforderungen entsprechenden Katalysator-Performance des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C in der Hydrierung von Isomaltulose wurden weitere Untersuchungen unter Variation der Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck, LHSV und Isomaltulose-Anfangskonzentration durchgeführt.

5.2.1 Einfluss der Betriebszeit auf die Selektivität zu den Hauptprodukten

Innerhalb eines Langzeit-Versuches zur Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Trickle-Bed-Reaktor wurden verschiedene Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck oder LHSV variiert, um deren Einfluss auf den Umsatz und die Selektivitäten zu beobachten. Hierbei wurde immer eine Abhängigkeit des Umsatzes von den entsprechenden Reaktionsbedingungen festgestellt, jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Selektivitäten (siehe hierzu Abbildung 5-23 bis Abbildung 5-27). Allerdings wurde im Verlauf des Versuchs, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, eine leichte Verschiebung des Selektivitäts-Verhältnisses zwischen GPM und GPS in Abhängigkeit von der Betriebszeit festgestellt (siehe Abbildung 5-22). Der Vergleich von Selektivitäten sollte im wissenschaftlichen Sinne immer bei gleichem Umsatz erfolgen, um einen Einfluss des Umsatzes bzw. der Katalysatoraktivität auf die Selektivität ausschließen zu können. Eine solche Vorgehensweise war jedoch für die Untersuchungen im Trickle-Bed-Reaktor nicht möglich, da im Verlaufe der Arbeit kein Versuch bis zum Erreichen des endgültigen Selektivitätsverhältnisses nach mehr als 500 h Betriebszeit unter konstanten Reaktionsbedingungen und konstantem Umsatz an Isomaltulose durchgeführt wurde. Innerhalb eines Langzeitversuchs im Trickle-Bed-Reaktor wurden die Reaktionsbedingungen in der Regel im 24 h-Rhythmus verändert, um möglichst viele Daten zum Umsatz- und Selektivitäts-Verhalten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu erhalten. Hier soll nun auf die durch die Reaktionszeit beobachtete Abhängigkeit der Selektivitäten zu GPM und GPS eingegangen werden. In Abbildung 5-22 sind die Ergebnisse für den Umsatz und die Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten über eine Betriebszeit von mehr als 600 h und unter Variation der Reaktionsbedingungen aufgeführt. In der folgenden Diskussion der Selektivitäten wird nicht näher auf die entsprechenden Reaktionsbedingungen und den Umsatz eingegangen.

Zu Beginn des Versuchs wird eine Selektivität von 45 % für GPM und 54 % für GPS erreicht. Diese fallen bzw. steigen innerhalb der ersten 250 h Betriebsstunden auf 38 % für GPM bzw. 61 % für GPS. Nach 500 h Betriebszeit werden Selektivitäten von 37 % für GPM und 62 % GPS erreicht; diese verändern sich bis zum Ende des Versuchs nicht mehr (siehe Abbildung 5-22).² Die Änderung der Selektivitäten über die Betriebszeit könnte darauf hinweisen, dass

² Aufgrund des Einflusses der Betriebsdauer auf die Selektivitäten zu GPM und GPS kann es in den folgenden Abbildungen zu leichten Abweichungen der Selektivitäten von GPM und GPS kommen, die jedoch nicht durch die eingestellten Reaktionsbedingungen resultieren sondern allein auf die Betriebszeit zurückzuführen sind.

sich die Oberfläche des Katalysators verändert. Hierbei können unter den Reaktionsbedingungen Veränderungen an den Ruthenium-Partikeln oder der Trägeroberfläche auftreten; dies kann durch Partikel-Wachstum des Rutheniums oder durch den Austrag von Aluminium bzw. Ruthenium aus dem Katalysator verursacht werden. Aufgrund der geringen Ru-Partikelgröße und dem damit verbundenen schlechten Kontrast zwischen Träger und Ruthenium-Partikel konnte nach Beendigung des Versuchs kein Wachstum der Ru-Partikel mittels TEM festgestellt werden. Allerdings wurde eine Abnahme des Ru-Metallgehalts über die Betriebszeit von ca. 3000 h um 0,20 Ma.% auf 0,79 Ma.% durch ICP-OES festgestellt (vergleiche hierzu Tabelle 4-3).

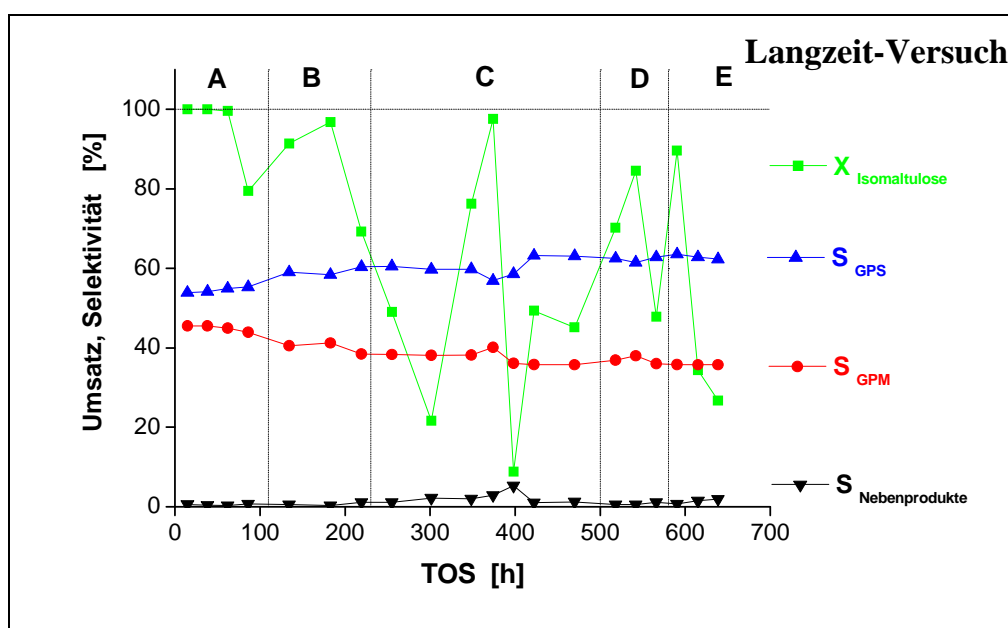


Abbildung 5-22: Selektivitäts-Verhalten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C in der Hydrierung von Isomaltulose über die Betriebszeit für die Selektivitäten zu GPM und GPS unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Genaue Angaben zu den Reaktionsbedingungen der eingeteilten Bereiche A – E sind im Anhang in Tabelle A-8-25 aufgeführt. A: Variation der LHSV im Bereich zwischen 0,8 h⁻¹ und 3,2 h⁻¹, p = 150 bar, T = 70 °C; B: Variation des Drucks im Bereich zwischen 40 bar und 120 bar, LHSV = 1,6 h⁻¹, T = 70 °C; C: Variation der Temperatur im Bereich zwischen 30 °C und 110 °C und des Verhältnisses KH:H₂ im Bereich zwischen 1:3 und 1:10, LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 40 bar; D: Variation des Drucks im Bereich zwischen 40 bar und 120 bar, LHSV = 2,4 h⁻¹, T = 70 °C; E: Variation der LHSV im Bereich zwischen 0,8 h⁻¹ und 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C.

5.2.2 Variation der Temperatur im Trickle-Bed-Reaktor

Die Variation der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose wurde im Trickle-Bed-Reaktor im gleichen Temperaturbereich (30 °C bis 110 °C) wie für die Untersuchungen im Batch-Reaktor durchgeführt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem Batch-Reaktor für den Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C wird im Trickle-Bed-Reaktor kein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes mit steigender Temperatur beobachtet (siehe Abbildung 5-23 und vergleiche Abbildung 5-10); dieser steigt ab einer Temperatur von 50 °C nahezu linear von 22 % auf 98 % bei 110 °C an. Das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor wurde bereits für die Hydrierung von Fructose beobachtet, so dass auch hier dieselben Argumente für diese Abhängigkeit angeführt werden können. Insbesondere das stark unterschiedliche molare Verhältnis zwischen Edukt und Ruthenium wirkt sich auf die Reaktion in den beiden Reaktortypen aus. Im Batch-Reaktor liegt, bei einer Katalysatormasse von 0,5 g, ein Substrat/Ruthenium-Verhältnis von 3358 mol/mol vor, im Vergleich hierzu beträgt dieses im TBR bei einer LHSV von 2,4 h⁻¹ und einer Katalysatormasse von ca. 25,5 g 51,7 mol/mol. Selbst bei der höchsten LHSV von 6,4 h⁻¹, die innerhalb der Untersuchungen eingestellt wurde, ist das Substrat/Katalysator-Verhältnis mit einem Wert von 137,8 mol/mol wesentlich geringer als im Batch-Reaktor.

Die Selektivitäten zu GPM und GPS werden im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 90 °C nicht beeinflusst und liegen bei 38 % für GPM und 60 % für GPS. Nur für die höchste Reaktionstemperatur von 110 °C ist ein leichter Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten zu erkennen, wobei die Selektivität zu GPM auf 40 % ansteigt und die

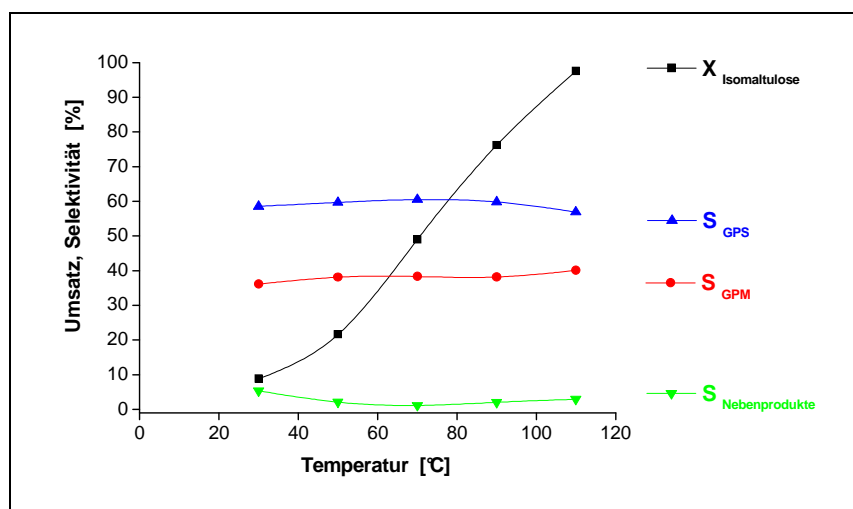


Abbildung 5-23: Variation der Temperatur in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, T = 70 °C, p = 40 bar, $\dot{U}(\text{H}_2) = 30 \text{ l/h}$, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Selektivität zu GPS auf 57 % abfällt. Aufgrund des niedrigen Umsatzes an Isomaltulose bei 30 °C von ca. 9 % fallen hier Verunreinigungen, wie Isomelezitose und Trehalulose (1-*O*-(α -D-Glucopyranosyl)-D-fructose), die bereits in der Ausgangslösung mit einem Anteil von ca. 0,4 % enthalten sind, stärker ins Gewicht, was sich im Anstieg der Selektivität zu den Nebenprodukten auf 5 % bemerkbar macht. Hierdurch ergeben sich auch leicht geringere Werte für die Selektivitäten zu GPM (36 %) und GPS (59 %). Bei höheren Reaktionstemperaturen wird Trehalulose, als Konformer der Isomaltulose, ebenfalls zu GPM und GPS umgesetzt. Aufgrund dessen sinkt auch die Selektivität zu den Nebenprodukten auf ca. 1 % bei 70 °C und steigt erst bei den hohen Temperaturen von 90 °C und 110 °C auf maximal 3 % durch die Zersetzung von Produkten oder des Edukts wieder an (siehe Abbildung 5-23).

5.2.3 Variation der Katalysatorbelastung im Trickle-Bed-Reaktor

In Abbildung 5-24 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der reziproken Katalysatorbelastung W/F , dem Quotienten der Katalysatormasse zum Stoffstrom der Flüssigphase, für verschiedene Drücke abgebildet. Hier wurde auf die Darstellung der Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten in der Grafik verzichtet, diese sind im Anhang in den Abbildung A-8-7 bis Abbildung A-8-11 als Auftragung der Umsätze und Selektivitäten gegen die LHSV

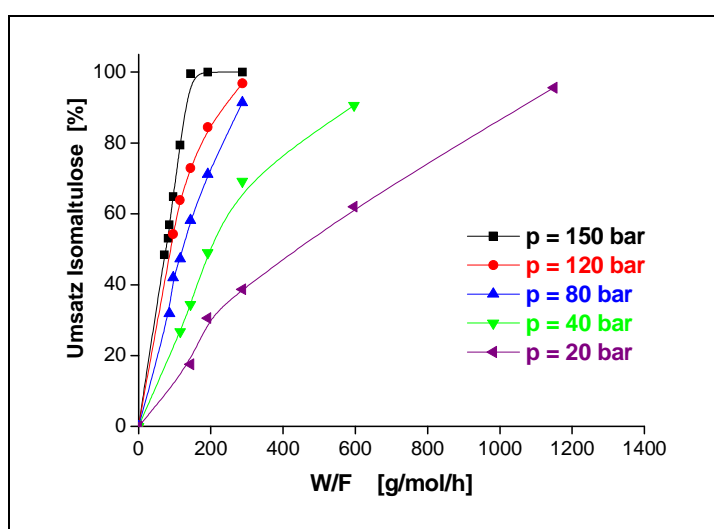


Abbildung 5-24: Variation der Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,4 h⁻¹ – 6,4 h⁻¹, p = 20 bar – 150 bar, $\dot{V}(\text{H}_2)$ = 10 l/h – 80 l/h, KH:H₂ = 1:10, T = 70 °C, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

für die einzelnen Drücke dargestellt. Alle Ergebnisse der Versuche zeigen einen Anstieg des Umsatzes mit Erhöhung der W/F -Werte, d.h. hin zu kleineren LHSV's und damit zu größeren Verweilzeiten (siehe hierzu Tabelle 4-7).

In Abbildung 5-25 sind die S - X -Diagramme für die durchgeführte Variation der reziproken Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken dargestellt. Abgesehen von dem durch die Betriebszeit (siehe Anhang Kapitel 8.4.2, Tabelle A-8-28 bis Tabelle A-8-32) bedingten Einfluss auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten lässt sich für die Variationen zwischen 40 bar bis 150 bar keine Abhängigkeit der Selektivitäten vom Umsatz an Isomaltulose erkennen. Für die Variation der reziproken Katalysatorbelastung bei 20 bar wird für Umsätze kleiner 20 % – 40 % ein Anstieg der Selektivität zu den Nebenprodukten und eine Verringerung der Selektivität zu GPS beobachtet. Allerdings können auch durch die Betriebszeit bedingte Effekte eine Rolle spielen.

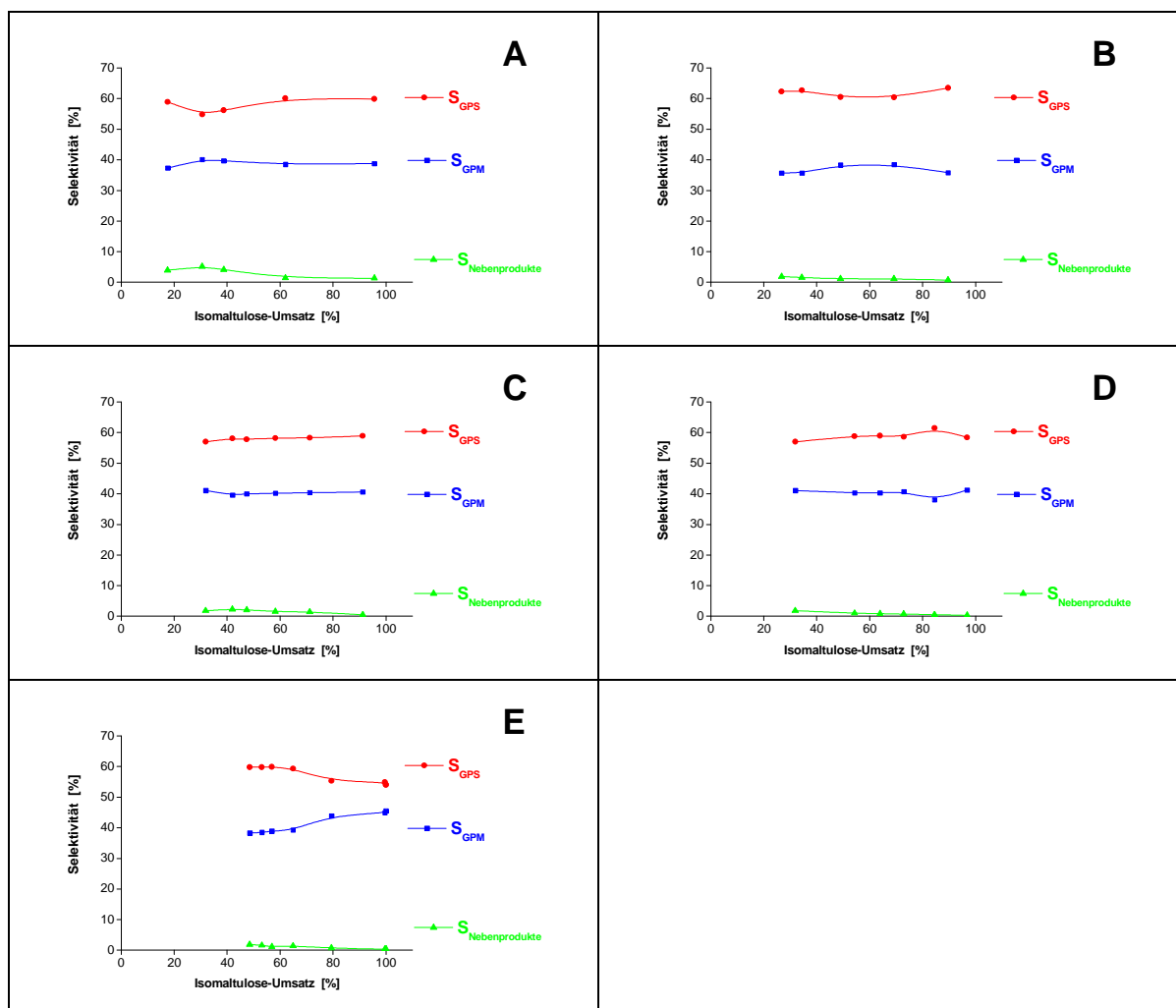


Abbildung 5-25: S - X -Diagramme für die Variation der reziproken Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken (A: 20 bar, B: 40 bar, C: 80 bar, D: 120 bar, E: 150 bar) in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al_2O_3/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = $0,4\ h^{-1}$ – $6,4\ h^{-1}$, $p = 20\ bar - 150\ bar$, $T = 70\ ^\circ C$, $\dot{U}(H_2) = 10\ l/h - 80\ l/h$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40\ Ma.\%$, $d_p = 0,8 - 1,25\ mm$, $KH:H_2 = 1:10$).

5.2.4 Einfluss von Druck und Isomaltulose-Konzentration auf Umsatz und Selektivität im Trickle-Bed-Reaktor

Für die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C wurde neben den bereits durchgeführten Variationen der Temperatur und der Katalysatorbelastung der Einfluss des Wasserstoffdrucks und der Isomaltulose-Anfangskonzentration auf den Umsatz und die Selektivitäten untersucht.

Die Variation des Wasserstoffdrucks wurde im Bereich zwischen 20 bar bis 150 bar durchgeführt. Hierbei steigt der Umsatz an Isomaltulose über den gesamten Variationsbereich nahezu linear von 31 % bei 20 bar auf vollständigen Umsatz bei 150 bar an (siehe Abbildung 5-26).

Aufgrund der Durchführung der Druck-Variation zu unterschiedlichen Betriebszeiten (siehe Anhang Kapitel 8.4.2 Tabelle A-8-33) des Katalysators ist ein Einfluss auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten GPM und GPS zuerkennen (siehe Abbildung 5-26).

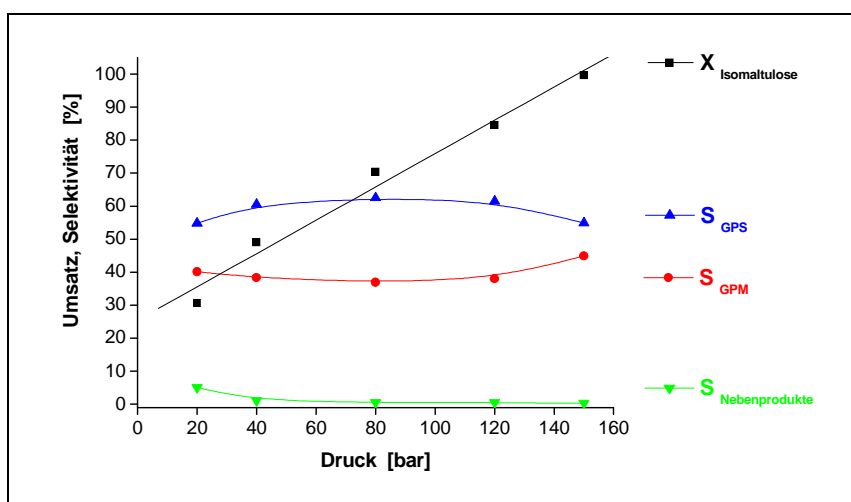


Abbildung 5-26: Variation des Drucks in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 20-150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 30 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Für die Variation der Isomaltulose-Anfangskonzentration wurden Zucker-Lösungen mit Konzentrationen von 10 Ma.% bis 40 Ma.% hergestellt. Der Umsatz an Isomaltulose steigt mit sinkender Konzentration der Zucker-Lösung linear von 34 % (40 Ma.%) auf 91 % (10 Ma.%) an. Auch hier wird kein Einfluss der Anfangskonzentration auf die Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten, abgesehen von betriebszeitbedingten Einflüssen (siehe Anhang Kapitel 8.4.2 Tabelle A-8-34), festgestellt (siehe Abbildung 5-27).

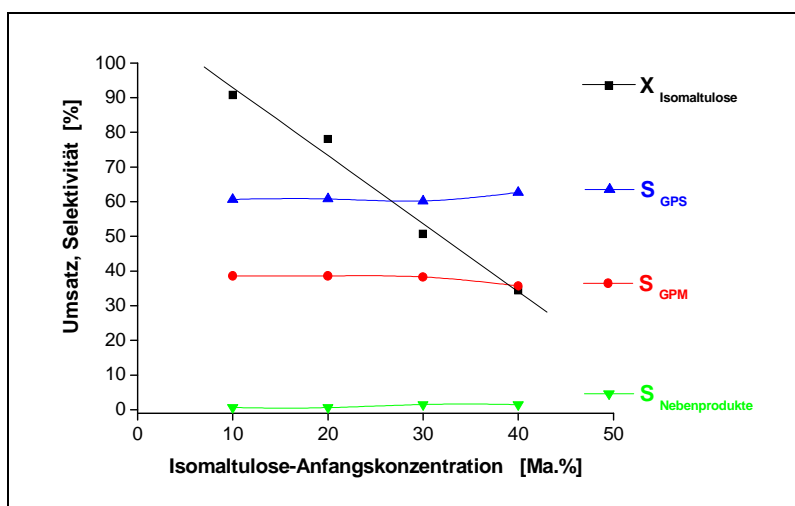
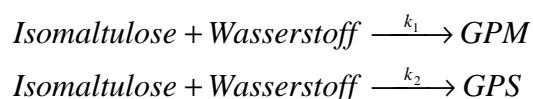


Abbildung 5-27: Variation der Isomaltulose-Anfangskonzentration in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 3,2 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{V}(\text{H}_2)$ = 40 l/h, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 10 Ma.% - 40 Ma.%).

5.2.5 Modellierung der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor

Anhand der Ergebnisse der Variation der Reaktionsbedingung wurde die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Trickle-Bed-Reaktor modelliert. Als Grundlage für das kinetische Modell wurde die folgende Parallelreaktion zu den beiden Hauptprodukten GPM und GPS mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 vorausgesetzt:



Nebenreaktionen wie die Hydrolyse von Isomaltulose zu Glucose und Fructose, die Zersetzung der Produkte GPM und GPS oder die Kondensation der Komponenten zu höherkettigen Polysacchariden werden in dem Reaktionsnetzwerk nicht berücksichtigt, da die Selektivität zu den Nebenprodukten meist nur im Bereich zwischen 1 % bis 2 % liegen.

Die Modellierung der Reaktionskinetik der Isomaltulose-Hydrierung wurde bisher nur im Batch-Reaktor am Katalysator Ru 1 / TiO₂ eingehend untersucht.^[57] Hier wurde der Einfluss der Adsorption der Edukte und Produkte, wie z.B. atomar und dissoziativ adsorbierter Wasserstoff sowie die geringe bzw. starke Wechselwirkung der Edukte und Produkte mit der Katalysatoroberfläche, für Langmuir-Hinshelwood-Ansätze, Rideal-Eley-Ansätze und ein Potenzansatz mittels der Software Presto[®] Kinetics getestet. Aus den getesteten 18 Modellen

für die Hydrierung von Isomaltulose im Batch-Reaktor konnte mit folgendem klassischen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment sowie das niedrigste Residuum erreicht werden (siehe Gleichung 5-2).^[57]

Gleichung 5-2:

$$r = \frac{(k_1 + k_2) \cdot K_{Iso} \cdot c_{Iso} \cdot \sqrt{K_{H_2} \cdot c_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot c_{H_2}} + K_{Iso} \cdot c_{Iso} + K_{GPM} \cdot c_{GPM} + K_{GPS} \cdot c_{GPS})^2}$$

Das Modell in Gleichung 5-2 beschreibt die Reaktion zwischen dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff mit einem adsorbierten Isomaltulose-Molekül. Ferner wird die Adsorption der Hauptprodukte der Isomaltulose-Hydrierung im Nenner der Gleichung berücksichtigt. Es handelt sich bei dem verwendeten Modell um eine reine Betrachtung der Reaktionskinetik ohne Berücksichtigung von Diffusionsprozessen. In der Literatur zur Hydrierung von Zucker im Trickle-Bed-Reaktor wurde bisher nur für die Hydrierung von Glucose an einem Ni / SiO₂-Katalysator eine Modellierung der Reaktionskinetik durchgeführt, wobei ebenfalls ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus als Grundlage für die Modellierung herangezogen wurde.^[27] Allerdings wurde hier die Reaktionsgeschwindigkeit über die Reaktion von molekular adsorbiertem Wasserstoff mit adsorbierter Glucose beschrieben.^[27] Aufgrund dessen wurde für die Modellierung der Kinetik der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor das in Gleichung 5-2 beschriebene Modell, welches sich bereits Modellierung der Hydrierung im Batch bewährt hat, verwendet.

Die Modellierung der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor erfolgte über ein System von partiellen Differentialgleichungen, in welchem die Konvektion, Dispersion und Reaktion der einzelnen Komponenten in axialer Richtung berücksichtigt wurde. Allerdings war eine direkte Übertragung der Messergebnisse aus den Versuchen zur Variation der LHSV nicht möglich, da mit jedem LHSV-Wert auch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase einhergehen. Aufgrund dessen musste jedem LHSV-Wert eine Verweilzeit zugeordnet werden, welche aus der Kurvenfunktion der Auftragung der gemessenen Verweilzeiten (siehe Kapitel 4.3.4) gegen die entsprechenden LHSV-Werte berechnet wurden (siehe Anhang Kapitel 8.4.2.1 Abbildung A-8-12 und Tabelle A-8-35). Somit konnten Konzentrations-(Verweil-)Zeit-Kurven für alle Komponenten erstellt werden, welche die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse im Trickle-Bed-Reaktor für die entsprechende LHSV wiedergeben. Ferner wurde mit Hilfe der aus den Verweilzeiten berechneten Bodensteinzahlen der axiale Diffusionskoeffizient nach Gleichung 5-3 bestimmt. Aufgrund der kleinen Bodensteinzahlen und der damit verbundenen hohen axialen

Rückvermischung kann davon ausgegangen werden, dass sich der Trickle-Bed-Reaktor ähnlich einem idealen Rührkessel verhält.^[38,39,50] Daher wurde für alle LHSV-Werte eine mittlere Bodensteinzahl von 6 angenommen.

Gleichung 5-3:

$$D_{ax} = \frac{u_x \cdot L_R}{Bo}$$

mit D_{ax} = axialer Diffusionskoeffizient
 u_x = Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase
 L_R = Länge des Reaktors

Durch den modularen Aufbau der Software PRESTO® konnten die einzelnen Terme (Konvektion, Diffusion und Reaktion) der jeweiligen Komponente in das Modell implementiert werden und somit die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der x -Koordinate des Reaktors modelliert werden. In Abbildung 5-28 sind die Konzentrations- (Verweil-)Zeit-Verläufe der Edukte und Produkte des Modells und des Experiments für die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor unter den Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 50 l/h, $c(\text{Isomaltulose})$ = 40 Ma.%, d_p = 0,8 – 1,25 mm, dargestellt. Der einfache Langmuir-Hinshelwood-Ansatz bildet die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe für Isomaltulose und die stereoisomeren Zuckeralkohole GPM und GPS tendenziell hinreichend ab, wenn auch die GPS-Konzentration etwas überbestimmt erscheint.

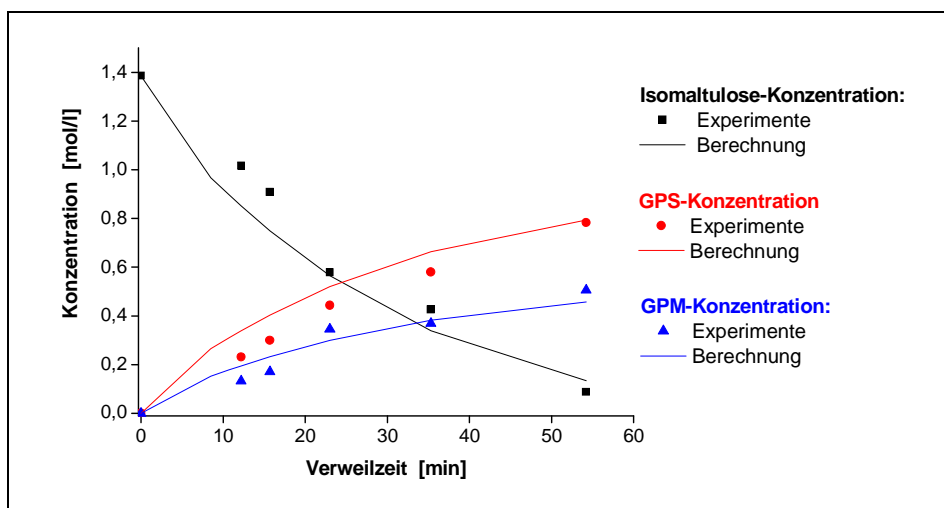


Abbildung 5-28: Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentrations-(Verweil-)Zeit-Verläufe für die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 50 l/h, d_p = 0,8 – 1,25 mm, $c(\text{Isomaltulose})$ = 40 Ma.%).

Anhand der Modellparameter für die Adsorption der Edukte und Produkte lässt sich erkennen, dass sowohl Isomaltulose als auch Wasserstoff wesentlich stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbieren als die Produkte GPM und GPS (siehe Tabelle 5-3). Hieraus folgt, dass die Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff und Isomaltulose bedeckt ist und die Adsorption der Produkte vernachlässigbar ist. Aufgrund dessen kann es auch nicht zu einer Desaktivierung des Katalysators durch eine verstärkte Produktabsorption kommen und der damit verbundenen Möglichkeit der Blockierung von Aktivzentren bzw. Katalysatorporen durch die Produkte bzw. deren Zersetzungs- oder Folgeprodukte. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 spiegeln nahezu das gewünschte Selektivitätsverhältnis von GPM zu GPS von 40 % zu 60 % wider und beschreiben die experimentellen Daten hinreichend gut.

Tabelle 5-3: Kinetische Parameter der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 10 - 50$ l/h, $d_p = 0,8 - 1,25$ mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Kinetische Parameter		Wert
k_1	[mol/h]	13,4
k_2	[mol/h]	23,3
K_{Iso}	[l/mol]	$6,1 \cdot 10^{-1}$
K_{GPM}	[l/mol]	$3,3 \cdot 10^{-12}$
K_{GPS}	[l/mol]	$1,9 \cdot 10^{-9}$
K_{H_2}	[l/mol]	$5,6 \cdot 10^{-3}$

6 Zusammenfassung

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Zuckeralkoholen, wie z.B. 1-*O*- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit (GPM), 1-*O*- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (GPS), Mannit und Sorbit, ist es notwendig, die bestehenden, meist diskontinuierlichen, Prozesse auf der Basis von Nickel-Träger- bzw. Raney-Nickel-Katalysatoren auf kontinuierliche Prozesse umzustellen und die Kosten für die Aufreinigung des Produkts durch Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren zu verringern. Neben diesen technischen Änderungen zur Hydrierung von Zuckern ist auch die Weiterentwicklung der Katalysatoren bezogen auf die Betriebsdauer und das Selektivitäts-Verhalten von besonderer Bedeutung.^[5] Insbesondere durch Hydrierung von Isomaltulose, zur Herstellung der stereoisomeren Zuckeralkohole GPM und GPS, ist eine hohe Selektivität zu GPS erwünscht, um die weitere Verarbeitung des Produktgemisches zu vereinfachen und höhere Reinheiten der beiden Isomere zu erhalten.^[16]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor untersucht. Im Vordergrund der Untersuchungen stand der Einfluss katalysatorseitiger Eigenschaften (Trägermaterial) und der Reaktionsbedingungen (insbesondere die Temperatur) auf den Umsatz und die Selektivitäten in beiden Reaktorsystemen. Ferner wurden Verweilzeiten im Trickle-Bed-Reaktor bestimmt und dessen Fließverhalten der Gas- und Flüssigphase sowie die Benetzung des Katalysatorbetts untersucht.

Die Bestimmung der Verweilzeit hat gezeigt, dass eine hohe Rückvermischung innerhalb des Trickle-Bed-Reaktors vorhanden ist und dieser sich ähnlich wie ein idealer Rührkessel verhält. Anhand visueller Untersuchungen in einem Glas-Trickle-Bed-Reaktor konnte eine vollständige Benetzung des Katalysatorbetts mit der Zuckerlösung und damit eine gute Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Reaktors beobachtet werden.

Die Versuche zur **Hydrierung von Fructose** an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch-Reaktor zeigen eine starke Abhängigkeit des Umsatzes vom Trägermaterial. Insbesondere Katalysatoren auf der Basis von Aluminiumoxid-Trägern weisen eher niedrige Umsätze an Fructose und eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur auf. Für alle Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Trägern wurde ein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes mit steigender Reaktionstemperatur im Batch-Reaktor festgestellt. Zudem wurde ein starker Anstieg der Nebenprodukte mit der Temperatur beobachtet, welcher sich ebenfalls auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Mannit und Sorbit auswirkte. Im Vergleich

hierzu steigt der Umsatz für Ruthenium-Katalysatoren auf Basis von Titan- bzw. Siliziumdioxid nahezu linear mit der Temperatur an, und es ist nur ein Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten bei geringen Katalysatormassen zu erkennen. Dieses unterschiedliche Umsatz-Verhalten zwischen den Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid und Titan- bzw. Siliziumdioxid kann möglicherweise auf die Aciditäten der Trägermaterialien zurückgeführt werden. Durch die Acidität des Trägers ist eine Zersetzung der Produkte bzw. des Edukts, insbesondere bei höheren Temperaturen, an der Katalysatoroberfläche denkbar. Die Zersetzungsprodukte wiederum können entweder Aktivzentren der Ru-Partikel oder die Katalysatoroberfläche blockieren, so dass die Reaktion hierdurch inhibiert wird. Ferner lässt sich für die Katalysatoren auf Basis von Titan- bzw. Siliziumdioxid ein Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten beobachten; diese könnte einhergehen mit einer bevorzugten Adsorption des β -Furanose-Isomers (Hydrierung ergibt Mannit) im Vergleich zum α -Isomer (Hydrierung ergibt Sorbit).

Anhand der Charakterisierungsdaten wie Metallgehalt und Ru-Partikelgröße lässt sich kein eindeutiger Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren erkennen. Für alle Katalysatoren wurden gute Übereinstimmungen des theoretischen, d.h. den präparativ einzustellenden, mit dem tatsächlichen Metallgehalt erhalten. Demnach lieferte die Herstellung der Katalysatoren über Rutheniumacetylacetonat eine hohe Reproduzierbarkeit des Metallgehalts, so dass größere Katalysatormengen hiernach auch über mehrere Katalysatorchargen hergestellt werden könnten. Die Bestimmung der Ru-Partikelgröße erwies sich mittels TEM-Untersuchungen schwierig, da insbesondere für die Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid der Kontrast zwischen Trägermaterial und Ruthenium-Partikel schwach ausgeprägt war. Nur in den XPS-Spektren der Katalysatoren zeigen sich deutliche Unterschiede; hier weisen die Katalysatoren auf der Basis von Aluminiumoxid und Siliziumdioxid ein komplexes Ruthenium $3d_{5/2}$ Spektrum mit mehreren Ruthenium-Oxidationszuständen und niedrigen Bindungsenergien auf. Aus den Ruthenium-Oxidationszuständen ist jedoch kein Rückschluss auf die Katalysator-Performance der Aluminiumoxid- und des Siliziumdioxid-geträgerten Katalysators möglich, da der Katalysator auf Basis von SiO_2 wesentlich aktiver als die Katalysatoren auf Basis Aluminiumoxid ist und eine normale Abhängigkeit des Umsatzes mit der Temperatur aufweist. Im Vergleich hierzu lassen sich für den Ruthenium-Katalysator auf Basis von Titandioxid im XPS-Spektrum Peaks für $\text{Ru}^{2+} / \text{Ru}^{3+}$ und metallisches Ruthenium zuordnen. Jedoch lässt sich auch hier keine Korrelation zwischen der Katalysator-Performance und den Ruthenium-Oxidationszuständen ableiten.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich, wenn die Reaktion im Batch-Reaktor durchgeführt wurde, für die **Hydrierung von Isomaltulose** erkennen, hier wird ebenfalls mit den Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid ein Anti-Arrhenius-Verhalten sowie ein Anstieg der Nebenprodukte in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Allerdings sind beide Abhängigkeiten im Vergleich zur Hydrierung von Fructose weniger stark ausgeprägt. Der Katalysator auf Basis von TiO_2 ist auch in der Hydrierung von Isomaltulose wesentlich aktiver als die Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid, zeigt jedoch im Vergleich zur Fructose-Hydrierung nur einen geringen Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Selektivitäten zu den Hauptprodukten. Für die Aluminiumoxid-basierten Katalysatoren lässt sich, wie für die Hydrierung von Fructose, die Zersetzung der Edukte oder Produkte an der Katalysatoroberfläche aufgrund der Acidität der Träger postulieren. Auch die bevorzugte Adsorption eines der Isomaltulose-Isomere in Abhängigkeit der Temperatur ist denkbar.

Im Gegensatz zu den Versuchen zur **Hydrierung von Fructose** an dem Katalysator Ru 1 / Al_2O_3 _A im Batch-Reaktor wurde im Trickle-Bed-Reaktor eine normale Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur beobachtet und nur ein geringer Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten zu den Haupt- und Nebenprodukten festgestellt. Dies lässt sich hauptsächlich auf die wesentlich geringere Verweilzeit der Zuckerlösung im Reaktor und der damit verbundenen kürzeren Kontaktzeit mit dem Katalysator zurückführen. Damit hat die Wahl des Reaktors einen entscheidenden Einfluss auf die Performance der Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Basis.

Die Ergebnisse zur **Hydrierung von Isomaltulose** im Trickle-Bed-Reaktor an verschiedenen Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren zeigten unter den gewählten Reaktionsbedingungen hohe Umsätze an Isomaltulose, jedoch unterschiedliche Selektivitätsverhältnisse zwischen GPM und GPS. Die industriellen Anforderungen an einen Katalysator zur Hydrierung von Isomaltulose sind, neben einer hohen Aktivität und Betriebszeit, eine hohe Selektivität zu GPS ($\geq 60\%$, Verhältnis GPM zu GPS $\sim 40\%$ zu 60%). Unter den getesteten Katalysatoren lieferte der Katalysator Ru 1 / Al_2O_3 /C ein Selektivitätsverhältnis von 38% zu 61% (GPM:GPS); mit den Katalysatoren Ru 1 / Al_2O_3 _A, Ru 1 / Al_2O_3 _B und Ru 1 / Al_2O_3 /SiO₂/C wird jeweils nur ein Selektivitätsverhältnis von ca. 45% zu 54% (GPM zu GPS) erzielt.

Die Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf den Umsatz an Isomaltulose zeigte, wie bereits für die Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor beobachtet, eine normale Abhängigkeit des Umsatzes mit steigender Temperatur. Jedoch wurde eine Desaktivierung in Abhängigkeit von der Betriebszeit festgestellt. Hierbei wurde mit dem

Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C die höchste Aktivität und Langzeitstabilität in der Hydrierung von Isomaltulose erzielt. Innerhalb der Langzeit-Versuche über bis zu 3200 h Betriebsstunden wurde eine Veränderung des Selektivitätsverhältnisses zwischen GPM und GPS beobachtet; dieses lag zu Beginn der Versuche im Bereich von 44 % GPM zu 55 % GPS und verschob sich während der ersten 500 h Betriebsstunden zu einem Verhältnis von 40 % zu 60 % (GPM zu GPS). Dieses Verhältnis blieb bis zum Einsetzen der Desaktivierung des Katalysators konstant.

Die Modellierung der Reaktionskinetik der Isomaltulose-Hydrierung am Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Trickle-Bed-Reaktor hat gezeigt, dass mit dem gewählten Langmuir-Hinshelwood-Modell die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe für Isomaltulose und die stereoisomeren Zuckeralkohole GPM und GPS hinreichend abgebildet werden können. Anhand der Modellparameter für die Adsorption der Edukte und Produkte lässt sich erkennen, dass sowohl Isomaltulose als auch Wasserstoff wesentlich stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbieren als die Produkte GPM und GPS. Somit kann eine Inhibierung der Reaktion durch die Adsorption der Produkte und deren Zersetzung an der Katalysatoroberfläche ausgeschlossen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. P. Dudukovic, F. Larachi, P. L. Mills, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 1975.
- [2] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Vol. 3. Auflage*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [3] P. Kluson, L. Cervený, *Appl. Catal., A* **1995**, 128, 13.
- [4] H. Schiweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH, Weinheim, **1990**, pp. 57.
- [5] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 289.
- [6] Kapitel Sugars, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7 Online Ed.*, **2008**.
- [7] Kapitel Sugar Alcohols, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7 Online Ed.*, **2008**.
- [8] Kapitel Sweeteners, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7 Online Ed.*, **2008**.
- [9] www.beneo-palatinit.com.
- [10] H. Röper, in 2. Gemeinsame Tagung „Umwelt- und ressourcenschonende Synthesen und Prozesse“ der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie und der Fachgruppe Umwelt und Ökotoxologie der GDCh, Vilvoorde, Belgien, **2000**.
- [11] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH, Weinheim, **1990**, pp. 57.
- [12] F. Ndindayino, D. Henrist, F. Kiekens, C. Vervaet, J. P. Remon, *Int. J. Pharm.* **1999**, 189, 113.
- [13] F. W. Lichtenthaler, *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 69.
- [14] Patent EP 0 854 148 A1, Südzucker AG, **1998**.
- [15] Patent EP 0 854 149 B1, Südzucker AG, **1997**.
- [16] Patent DE 199 63 126 A1, Südzucker AG, **1999**.
- [17] Dr. Haji Begli, Persönliche Mitteilung, Südzucker AG, Ochsenfurt, **2004**.
- [18] H. Li, W. Wang, J. Fa Deng, *J. Catal.* **2000**, 191, 257.
- [19] P. Gallezot, P. J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes, *J. Catal.* **1994**, 146, 93.
- [20] H. Guo, H. Li, J. Zhu, W. Ye, M. Qiao, W. Dai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 200, 213.

- [21] H. Li, J.-F. Deng, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, 76, 985.
- [22] H. Li, H. Li, M. Wang, *Appl. Catal., A* **2001**, 207, 129.
- [23] H. Li, H. Li, W. Wang, J.-F. Deng, *CL* **1999**, 28, 629.
- [24] J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1974**, 13, 232.
- [25] J. Wisniak, R. Simon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, 18, 50.
- [26] B. J. Arena, *Appl. Catal., A* **1992**, 87, 219.
- [27] N. Dechamp, A. Gamez, A. Perrard, P. Gallezot, *Catal. Today* **1995**, 24, 29.
- [28] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Fleche, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.* **1998**, 180, 51.
- [29] V. Tukac, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 1423.
- [30] P. H. Brahme, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1976**, 15, 130.
- [31] S. J. Angyal, R. S. Tipson, D. Horton, in *Adv Carbohydr Chem Bi, Vol. Volume 42*, Academic Press, **1984**, p. 15.
- [32] A. E. Flood, M. R. Johns, E. T. White, *Carbohydr. Res.* **1996**, 288, 45.
- [33] W. Funcke, C. von Sonntag, C. Triantaphylides, *Carbohydr. Res.* **1979**, 75, 305.
- [34] J. Kuusisto, J.-P. Mikkola, P. P. Casal, H. Karhu, J. Väyrynen, T. Salmi, *Chem. Eng. J.* **2005**, 115, 93.
- [35] M. Makkee, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1985**, 138, 225.
- [36] A. W. Heinen, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **2000**, 328, 449.
- [37] Patent EP 0 859 006 B1, Südzucker AG, **1998**.
- [38] G. H. Vogel, *Verfahrensentwicklung, Vol. 1. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [39] P. Claus, *Vorlesungsskript Chemische Technologie I* **2004**, TU Darmstadt.
- [40] Kapitel Three-Phase Trickle-Bed Reactors, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7 Online Ed.*, **2008**.
- [41] N. Reinecke, D. Mewes, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, 2111.
- [42] Kapitel Reactor Types and Their Industrial Application, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7 Online Ed.*, **2008**.
- [43] M. Herskowitz, J. M. Smith, *AIChE J.* **1983**, 29, 1.
- [44] C. N. Satterfield, *AIChE J.* **1975**, 21, 209.
- [45] A. Gianetto, G. Baldi, V. Specchia, S. Sicardi, *AIChE J.* **1978**, 24, 1087.

- [46] E. Crezee, B. W. Hoffer, R. J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., A* **2003**, 251, 1.
- [47] Rath GmbH, *Produktdatenblatt Alistra Wolle 1260* **2005**.
- [48] Weiterbildungsseminar Oberflächen- und Porenanalytik (Gassorption und Quecksilberporosimetrie) II, *QUANTACHROME GmbH* **2004**, Augsburg.
- [49] P. G. G. Bergeret, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2. Ed.* (Ed.: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [50] E. Fitzer, W. Fritz, G. Eming, *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik, Vol. 4. Auflage*, Springer, Wien, **1995**.
- [51] G. Luft, *Vorlesungsskript Chemische Technologie I: Grundlagen der Reaktionstechnik und der chemischen Verfahrenstechnik* **WS 1999/2000**, TU Darmstadt.
- [52] P. M. Bauer, Reaktionstechnische Untersuchungen am Trickle-Bed-Reaktor, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2006**.
- [53] E. A. Ebach, R. R. White, *AIChE J.* **1958**, 4, 161.
- [54] M.-S. Fu, C.-S. Tan, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 5357.
- [55] A. W. Liles, C. J. Geankoplis, *AIChE J.* **1960**, 6, 591.
- [56] G. C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 441.
- [57] A. Bienholz, Kinetische Modellierung der Hydrierung von Isomaltulose an heterogenen Rutheniumkatalysatoren, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2007**.
- [58] CiT, *Presto Kinetics Version 3.2 Handbuch*, CiT, Rastede, **2005**.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

A	präexponentieller Faktor
A_i	Peakfläche der Substanz i [RIU · s; RIU = Refractive-Index-Units]
Ar	Argon
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Bo	Bodensteinzahl
BET	B runauer, E mmet und T eller (Oberflächenbestimmung)
BJH	B arret, J oyner und H alenda (Methode zur Porengrößenbestimmung)
C	Kohlenstoff
c	Konzentration [mol/l]
D	Dispersion
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient
D_i	Innendurchmesser des Trickle-Bed-Reaktors [m]
d_k	Durchmesser der Trägerpellets [m]
d_p	mittlere Größe der Kornfraktion
d_{Ru}	Ru-Partikelgröße
E_a	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedisperse-Röntgen-Spektroskopie
F	Anzahl der Experimente
f_i	Kalibrierungsfaktor der Substanz i $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{RIU} \cdot \text{s}} \right]$
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion
FDH	Formiat-Dehydrogenase (Enzym)
GPM, 1,1 GPM	1- <i>O</i> - α -D-Glucopyranosyl-D-mannit
GPS, 1,6-GPS	6- <i>O</i> - α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit

H_2	Wasserstoff
$H_{2,ad}$	Gesamtwasserstoffadsorption
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography
H_r	Höhe des Trickle-Bed-Reaktors
H_{TS}	Höhe der Trägerschüttung
i	Messpunkte jeder Spezies im mdf-file
ICP-OES	optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
j	Anzahl der Spezies im mdf-file
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_1	Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von GPM
k_2	Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von GPS
KH:H ₂	Verhältnis von Kohlenhydrat zu Wasserstoff
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstant
L_R	Länge des Reaktors
LHSV	L iquid H ourly S pace V elocity [h ⁻¹] $LHSV = \frac{\dot{U} [l/h]}{V (Katalysator) [l]}$
m	Masse [g]
m_P	Einwaage an Katalysator
M	molare Masse [g/mol]
M_0	Anfangskonzentration der Markierungssubstanz
$M(t)$	Konzentration der Markierungssubstanz am Reaktorausgang
Ma. %	Massenprozent
MFC	Massendurchflussregler
$\frac{1}{n_s}$	Platzbedarf pro Atom
N	Gesamtzahl an Messpunkten
N_A	Avogadro-Konstante
N_S	Metallatome an der Partikeloberfläche
N_T	Gesamtzahl der Metallatome
N ₂	Stickstoff
NAD ⁺	Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid (Ko-Enzym)

Ni	Nickel
p	Druck/Gesamtdruck [bar]
p/p ₀	Druckintervall, relativer Druck
P	Anzahl an Parametern
<i>r</i>	Reaktionsgeschwindigkeit
<i>r</i> ₀	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit
R	Residuum
RID	Brechungsindex-Detektor (Refractive-Index-Detector)
RIU	Brechungsindex (<u>R</u> efractive <u>I</u> ndex <u>U</u> nits)
RPM	Rührergeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
Ru	Ruthenium
Ru(acac) ₃	Rutheniumacetylacetonat
s	Mit dem Modell berechneter Konzentrations-Wert
<i>S</i>	Selektivität [%]
SDH	Sorbitol-Dehydrogenase (Enzym)
SiO ₂	Siliziumdioxid
SSE	gewichtetes Residuum
<i>St</i>	Stöchiometriefaktor
<i>u_x</i>	Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase
t	Zeit [s, min, h]
<i>t_R</i>	Retentionzeit einer Substanz in einem Chromatogramm [min]
T	Temperatur/Reaktionstemperatur [°C]
TEM/HRTEM	hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie
TiO ₂	Titandioxid
TOS	Betriebszeit, Katalysatorlaufzeit (T ime- O n- S tream) [h]
\dot{U}	Volumenstrom [l/h; ml/h]
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV-VIS	Ultra-Violett-Licht-Detektor
V	Volumen [l]
V _R	Reaktionsvolumen

w	Wichtungsfaktor
$w(t)$	Verweilzeitverteilungsfunktion
w_M	Beladung des Katalysators
W/F	reziproke Katalysatorbelastung/modifizierte Verweilzeit [$\text{kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$]
X	Umsatz [%]
XPS	Photoelektronenspektroskopie

Griechische Symbole

ε	Abweichung zwischen Experiment und Modell
ρ	Dichte
σ^2	Standardabweichung
τ	Verweilzeit
$\tau_{\text{enzymatisch}}$	Verweilzeit einer enzymatisch katalysierten Reaktion
$\tau_{\text{heterogen}}$	Verweilzeit einer heterogen katalysierten Reaktion

Indices

G	Glucose
$H_2 / H2$	Wasserstoff
S	Sorbit

8.2 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 2-1:	Reaktionsnetzwerk zur Darstellung von Isomalt aus Saccharose.....	6
Abbildung 2-2:	Darstellung von Sorbit am Beispiel der Stärkehydrolyse.....	8
Abbildung 2-3:	Herstellung von Mannit aus Saccharose über eine Invertzuckerlösung (Glucose und Fructose im Verhältnis 1:1).....	9
Abbildung 2-4:	Reaktionsnetzwerk der Fructose-Hydrierung, bestehend aus Mutarotation, Isomerisierung und Hydrierung.	14
Abbildung 2-5:	Postulierte Oberflächenreaktion der Hydrierung von D-Fructose. ^[35]	15
Abbildung 2-6:	Ablauf einer heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktion. ^[39]	18
Abbildung 2-7:	Skizze eines Trickle-Bed-Reaktors im Gleichstrom-Betrieb (cocurrent downflow).....	19
Abbildung 2-8:	Strömungsarten im Trickle-Bed-Reaktor (a) Trickle-Flow, b) Pulse-Flow, c) Spray-Flow, d) Downward-Bubble-Flow. ^[41]	20

Abbildung 4-1:	Foto des verwendeten Batch-Reaktors und zugehöriger Peripherie.	32
Abbildung 4-2:	Vereinfachtes Fließschema der Trickle-Bed-Anlage.	34
Abbildung 4-3:	Foto der Trickle-Bed-Anlage im Labormaßstab.	34
Abbildung 4-4:	Aufbau des befüllten Reaktors.	35
Abbildung 4-5:	Signal- und Antwortfunktion für eine Stoß- (linkes Bild) und Verdrängungsmarkierung (rechtes Bild). ^[51]	37
Abbildung 4-6:	Verweilzeitsummenkurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g). ^[52]	40
Abbildung 4-7:	Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g). ^[52]	40
Abbildung 4-8:	Dimensionslose Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, Glaswolle: 16,3 g). ^[52]	41
Abbildung 4-9:	Aufbau des befüllten Glasreaktors.	42
Abbildung 4-10:	Tränkung der Trägerschüttung mit Isomaltulose-Lösung. Dargestellt in Schritten von 1 min bei $\dot{U}_{\text{Iso}} = 3 \text{ ml/min}$ und $\dot{U}_{\text{Ar}} = 20 \text{ l/h}$.	43
Abbildung 4-11:	Strukturformel möglicher Nebenprodukte in der Hydrierung von Isomaltulose und Fructose.	46
Abbildung 5-1:	Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Fructose (Reaktionsbedingungen: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 140 \text{ bar}$, $t = 300 \text{ min}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $V_R = 120 \text{ ml}$, $c(\text{Fructose}) = 40 \text{ Ma.}\%$).	51
Abbildung 5-2:	Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose (Reaktionsbedingungen: $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $t = 300 \text{ min}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 0,5 \text{ g}$ für alle Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren und $m(\text{Katalysator}) = 0,25 \text{ g}$ für den Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{TiO}_2$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $V_R = 120 \text{ ml}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$).	54
Abbildung 5-3:	Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 40 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 140 \text{ bar}$, $t = 300 \text{ min}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Fructose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).	58
Abbildung 5-4:	Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte Mannit (B), Sorbit (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Fructose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 40 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 140 \text{ bar}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Fructose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).	59
Abbildung 5-5:	TEM-Aufnahme des Katalysators $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$.	61
Abbildung 5-6:	Normiertes XPS-Spektrum der $\text{Ru } 3d$ - und $\text{C } 1s$ -Komponenten des Katalysators $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$.	61
Abbildung 5-7:	Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an den Katalysatoren $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ (links) und $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (rechts; Reaktionsbedingungen: $T = 40 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 140 \text{ bar}$, $t = 300 \text{ min}$, $V_R = 120 \text{ ml}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0 \text{ g}$, $c(\text{Fructose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$).	62
Abbildung 5-8:	TEM-Aufnahme des Katalysators $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (: Ru -Partikel).	63
Abbildung 5-9:	Normiertes XPS-Spektrum der $\text{Ru } 3d$ - und $\text{C } 1s$ -Komponenten des Katalysators $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$.	64
Abbildung 5-10:	Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 0,5 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).	65
Abbildung 5-11:	Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte GPM (B), GPS (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 0,5 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).	67
Abbildung 5-12:	Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts (A), der Produkte GPM (B), GPS (C) sowie der Nebenprodukte (D) für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 4 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$).	68
Abbildung 5-13:	Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur nach einer Reaktionszeit von 30 min in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator $\text{Ru } 1 / \text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Reaktionsbedingungen: $T = 30 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ bar}$, $\text{RPM} = 850 \text{ U/min}$, $t = 300 \text{ min}$, $m(\text{Katalysator}) = 4 \text{ g}$, $d_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $V_R = 120 \text{ ml}$). ...	70

- Abbildung 5-14: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose mit den Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ (links) und Ru 1 / TiO₂ (rechts; Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, V_R = 120 ml, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%). 71
- Abbildung 5-15: TEM-Aufnahme des Katalysators Ru 1 / TiO₂ (links, : Ru-Partikel) und Ruthenium-Partikelgrößenverteilung (rechts). 72
- Abbildung 5-16: Normiertes XPS-Spektrum der Ru 3d- und C 1s-Komponenten der Katalysatoren Ru 1 / SiO₂ und Ru 1 / TiO₂. 72
- Abbildung 5-17: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / SiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml). 74
- Abbildung 5-18: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,1 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml). 75
- Abbildung 5-19: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml). 76
- Abbildung 5-20: Variation der Reaktionstemperatur für die Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor am Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/A (Reaktionsbedingungen: LHSV = 1,4 h⁻¹, p = 140 bar, T = 40 °C – 100 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 33 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Fructose) = 40 Ma.%). 78
- Abbildung 5-21: Variation der Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 h⁻¹, p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 5 l/h, KH:H₂ = 1:5, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). 81
- Abbildung 5-22: Selektivitäts-Verhalten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C in der Hydrierung von Isomaltulose über die Betriebszeit für die Selektivitäten zu GPM und GPS unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Genaue Angaben zu den Reaktionsbedingungen der eingeteilten Bereiche A – E sind im Anhang in Tabelle A-8-25 aufgeführt. A: Variation der LHSV im Bereich zwischen 0,8 h⁻¹ und 3,2 h⁻¹, p = 150 bar, T = 70 °C; B: Variation des Drucks im Bereich zwischen 40 bar und 120 bar, LHSV = 1,6 h⁻¹, T = 70 °C; C: Variation der Temperatur im Bereich zwischen 30 °C und 110 °C und des Verhältnisses KH:H₂ im Bereich zwischen 1:3 und 1:10, LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 40 bar; D: Variation des Drucks im Bereich zwischen 40 bar und 120 bar, LHSV = 2,4 h⁻¹, T = 70 °C; E: Variation der LHSV im Bereich zwischen 0,8 h⁻¹ und 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C. 84
- Abbildung 5-23: Variation der Temperatur in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, T = 70 °C, p = 40 bar, $\dot{U}(H_2)$ = 30 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). 85
- Abbildung 5-24: Variation der Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,4 h⁻¹ – 6,4 h⁻¹, p = 20 bar – 150 bar, $\dot{U}(H_2)$ = 10 l/h – 80 l/h, KH:H₂ = 1:10, T = 70 °C, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). 86
- Abbildung 5-25: S-X-Diagramme für die Variation der reziproken Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken (A: 20 bar, B: 40 bar, C: 80 bar, D: 120 bar, E: 150 bar) in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,4 h⁻¹ – 6,4 h⁻¹, p = 20 bar – 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 10 l/h – 80 l/h, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, d_p = 0,8 – 1,25 mm, KH:H₂ = 1:10). 87
- Abbildung 5-26: Variation des Drucks in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 20-150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 30 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). 88
- Abbildung 5-27: Variation der Isomaltulose-Anfangskonzentration in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 3,2 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 40 l/h, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 10 Ma.% - 40 Ma.%). 89
- Abbildung 5-28: Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentrations-(Verweil-)Zeit-Verläufe für die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(H_2)$ = 10 – 50 l/h, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). 91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Süßstoffe und ihre relative Süße gegenüber Saccharose. ^[8]	4
Tabelle 2-2:	Anteile der unterschiedlichen Tautomeren von D-Fructose; ermittelt mittels ¹³ C-NMR bei 27 °C und 80 °C. ^[33]	14
Tabelle 4-1:	Zusammenfassung aller hergestellten Katalysatoren auf oxidischen Trägern und deren Bezeichnung	26
Tabelle 4-2:	Zusammenfassung der Ergebnisse der N ₂ -Physisorptionsmessungen für die eingesetzten Träger.	28
Tabelle 4-3:	Zusammenfassung der Metallgehalt-Bestimmung mittels ICP-OES für die hergestellten Katalysatoren.....	28
Tabelle 4-4:	Zusammenfassung der Ergebnisse der H ₂ -Chemisorptionsmessungen und hieraus berechneter Ru-Partikelgrößen.	30
Tabelle 4-5:	Reaktionsbedingungen und Variationsbereiche für die Versuche zur Hydrierung von Isomaltulose und Fructose im Trickle-Bed-Reaktor.....	36
Tabelle 4-6:	Volumenströme der Zuckerlösung und die sich hieraus ergebende LHSV für die Messung der Verweilzeit im Trickle-Bed-Reaktor.	39
Tabelle 4-7:	Verweilzeit und Bodensteinzahl bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Zuckerlösung. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ l/h}$. Schüttung: Träger (Al ₂ O ₃ /C): 28,2 g, H _{TS} : ~ 25,0 cm, d _p = 0,8 – 1,25 mm, Glaswolle: 16,3 g).	41
Tabelle 5-1:	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Hydrierung von Fructose für die eingesetzten Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen: T = 60 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,1 – 1,0 g, d _p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V _R = 120 ml.....	49
Tabelle 5-2:	Abhängigkeit der Desaktivierung der Katalysatoren von der Betriebszeit in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor an unterschiedlichen Katalysatoren (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 h ⁻¹ , p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 5 \text{ l/h}$, KH:H ₂ = 1:5, d _p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).	81
Tabelle 5-3:	Kinetische Parameter der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h ⁻¹ , p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 10 – 50 \text{ l/h}$, d _p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).	92

8.3 Experimentelles

8.3.1 Verwendete Apparaturen

8.3.1.1 Fließbild des Formierofens

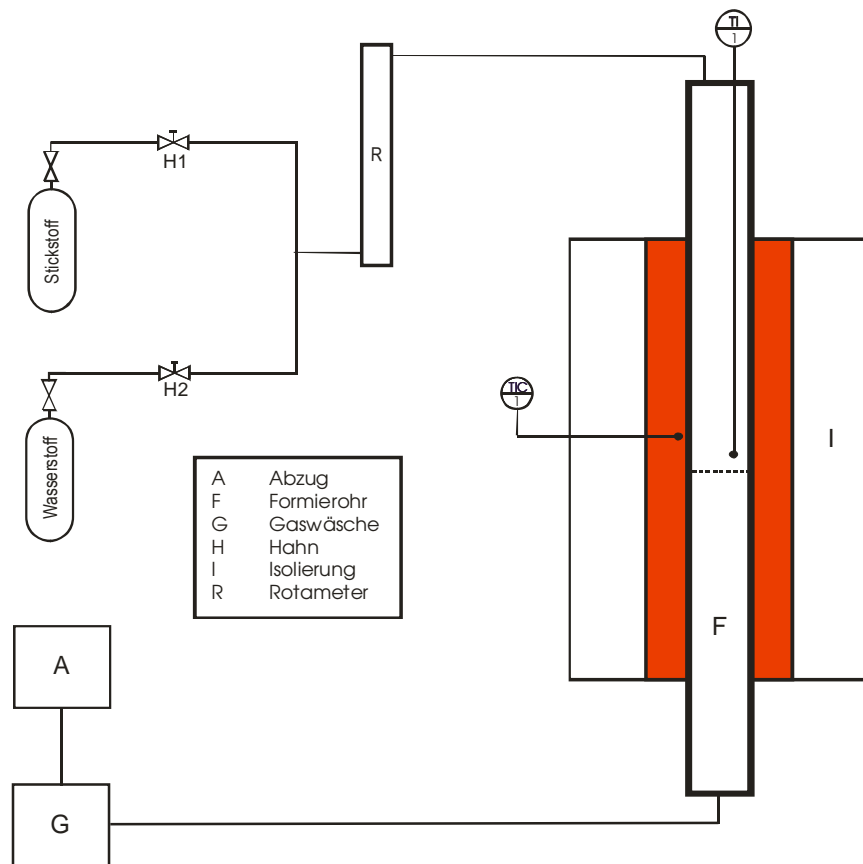


Abbildung A-8-1: Fließbild des Formierofens.

8.3.1.2 Fließbild des Batch-Reaktors

Abbildung A-8-2 zeigt das Fließbild des in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Batch-Reaktors.

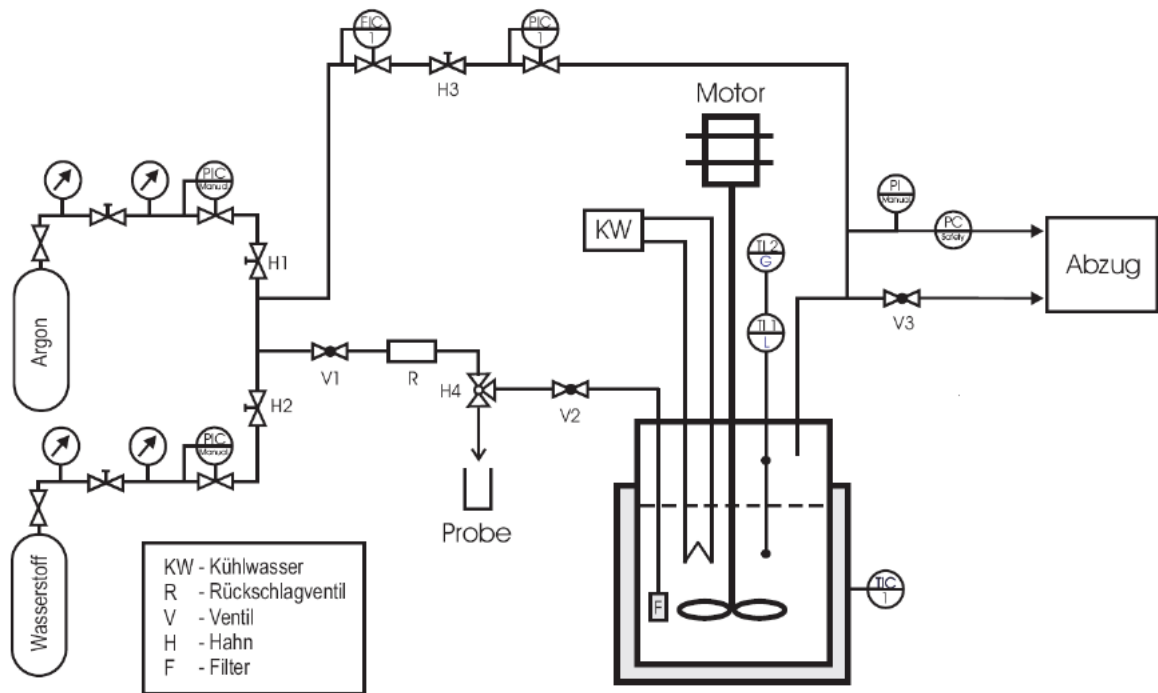


Abbildung A-8-2: Fließbild des Batch-Reaktors.

8.3.1.3 Fließschema der Trickle-Bed-Anlage

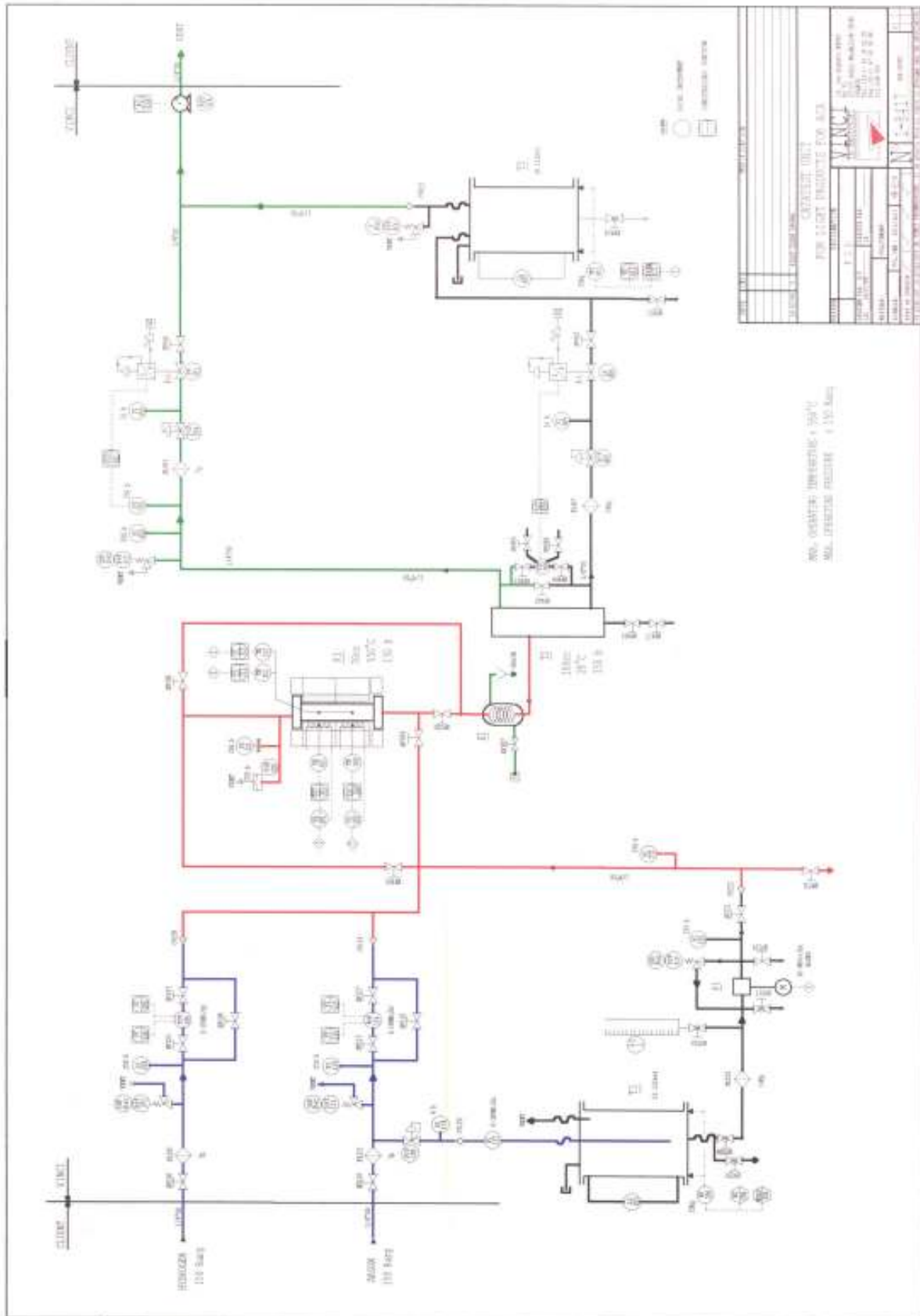


Abbildung A-8-3: Fließschema des in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Trickle-Bed-Reaktors.

8.3.2 Graphische Darstellung der Ergebnisse der N₂-Physisorptions-Messungen

In Abbildung A-8-4 und Abbildung A-8-5 sind die Ad- und Desorptions-Isothermen der Träger und die Graphen der Porengrößenverteilung nach BJH dargestellt.

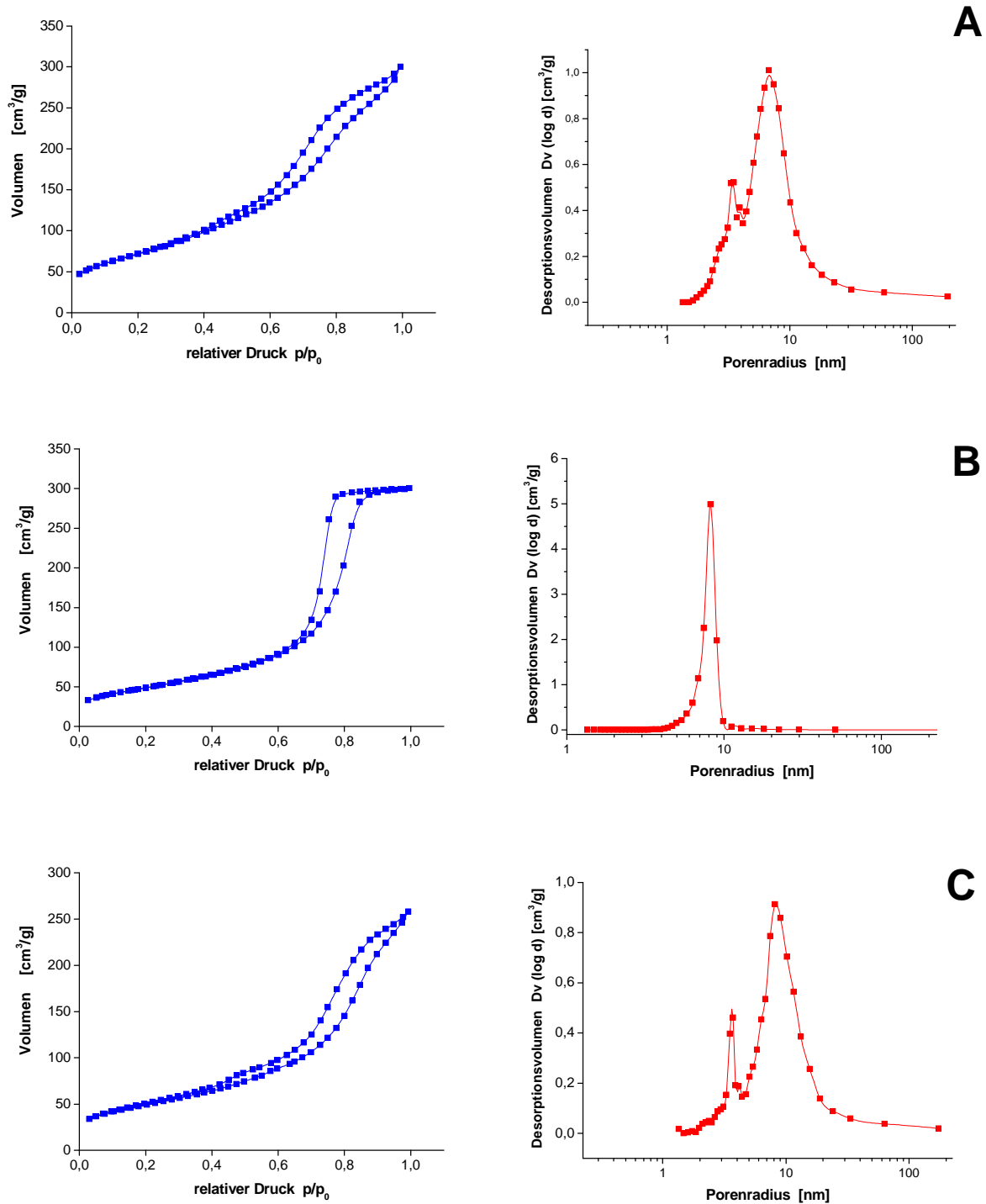
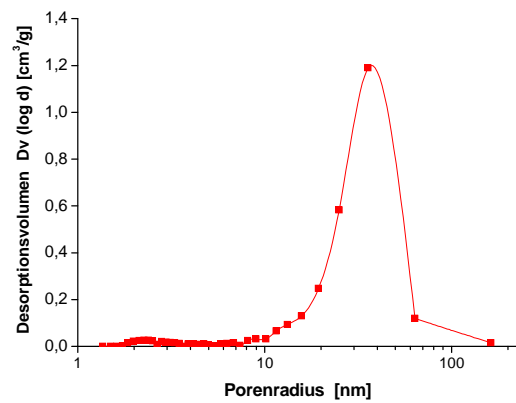
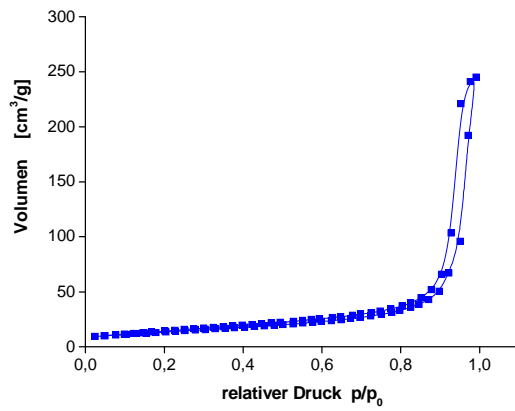
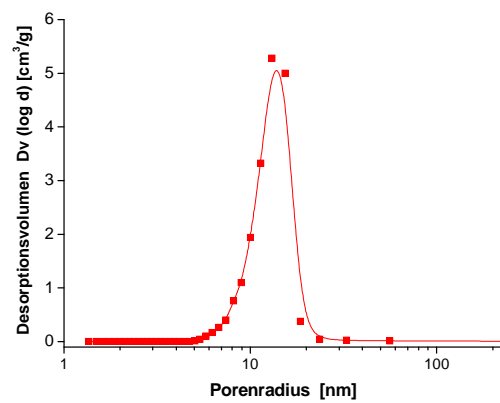
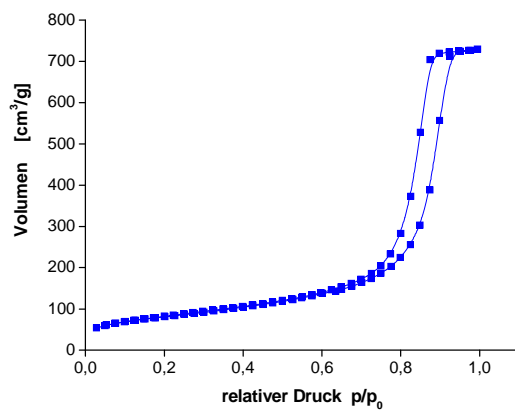


Abbildung A-8-4: Ad- und Desorptions-Isothermen (links) und die Graphen der Porengrößenverteilung nach BJH (rechts) für die Träger (A) $Al_2O_3_A$, (B) $Al_2O_3_B$, (C) Al_2O_3/C dargestellt.



D



E

Abbildung A-8-5: Ad- und Desorptions-Isothermen (links) und die Graphen der Porengrößenverteilung nach BJH (rechts) für die Träger (D) TiO_2 , (E) SiO_2 dargestellt.

8.3.3 Analytik der Reaktionsgemische mittels HPLC-Chromatographie

8.3.3.1 Ergebnisse der Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analyse der Reaktionsgemische mittels HPLC

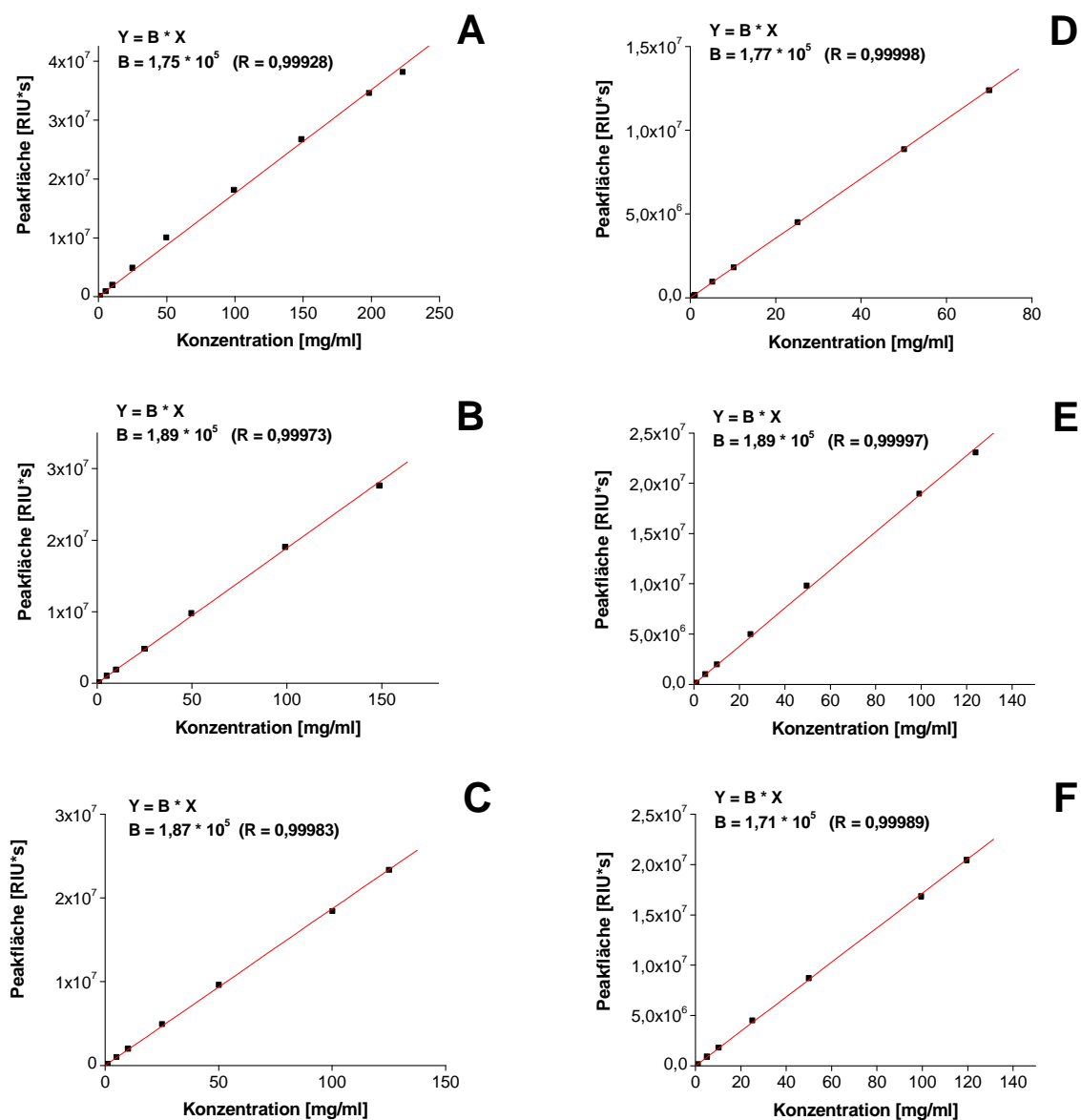


Abbildung A-8-6: Kalibriergeraden für die Kalibrierung der Referenzsubstanzen Fructose (A), Sorbit (B), Mannit (C), Isomaltulose (D), GPS (E) und GPM (F) (RIU = Refraktiv Index Units).

Tabelle A-8-1: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von Fructose in Abbildung A-8-6 A.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peakfläche [%]
0,025	4585	0,33
0,050	8924	0,71
0,099	18790	1,41
0,251	48182	0,35
0,495	101316	1,20
0,990	198758	0,68
5,049	979168	0,65
9,999	2027947	0,77
24,750	4944324	1,05
49,599	10105385	0,58
99,099	18190229	0,38
148,599	26751292	0,10
198,099	34604909	0,10
222,750	38177414	0,08

Tabelle A-8-2: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von Sorbit in Abbildung A-8-6 B.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peak-Flächen [%]
0,025	4892	0,21
0,050	10174	0,89
0,101	20024	0,16
0,250	46596	0,99
0,500	92464	0,38
1,000	183343	0,99
4,950	1085559	0,32
9,900	1956266	0,13
24,849	4878953	0,17
49,599	9820387	0,10
99,099	19093680	0,08
148,599	27670149	0,12

Tabelle A-8-3: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von Mannit in Abbildung A-8-6 C.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peak-Flächen [%]
0,025	3956	0,61
0,050	8327	0,29
0,100	18474	0,81
0,250	46638	0,85
0,500	100929	0,30
1,000	201445	0,99
5,000	1024124	0,24
10,000	2019805	0,18
25,000	4967516	0,13
50,000	9645817	0,37
100,100	18445662	0,13
125,000	23379988	0,14

Tabelle A-8-4: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von Isomaltulose in Abbildung A-8-6 D.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peak-Flächen [%]
0,025	4131	1,39
0,050	8251	1,23
0,100	16721	0,55
0,252	51071	0,07
0,504	101832	0,16
1,008	184339	0,05
5,090	969597	0,07
10,080	1824699	0,03
25,050	4524039	0,11
50,000	8871752	0,12
69,960	12399732	0,10

Tabelle A-8-5: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von GPS in Abbildung A-8-6 E.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peak-Flächen [%]
0,025	5107	0,32
0,050	10207	0,73
0,101	20665	0,52
0,250	46646	1,19
0,500	91259	1,21
1,000	180234	1,19
4,950	1044790	0,86
9,999	2010758	0,44
24,849	5017707	0,24
49,599	9832262	0,07
99,099	18982188	0,10
123,849	23092445	0,14

Tabelle A-8-6: Konzentrationen, Peak-Flächen und Standardabweichung für die Kalibrierung von GPM in Abbildung A-8-6 F.

Konzentration [mg/ml]	Peakfläche [RIU*s]	Standardabweichung der Peak-Flächen [%]
0,025	4513	0,78
0,050	8953	1,07
0,100	18144	1,26
0,251	47188	0,28
0,502	94112	0,15
1,004	187323	0,19
4,970	929034	0,08
10,039	1836928	0,07
24,949	4535631	0,11
49,799	8729895	0,04
99,400	16865105	0,14
119,379	20486488	0,02

8.3.3.2 Berechnung von Umsatz und Selektivitäten anhand der HPLC-Chromatogramme

Die Berechnung von Umsatz und Selektivität erfolgte über die normierten prozentualen Flächen der einzelnen Komponenten nach Gleichung 8-1 (Umsatz) und Gleichung 8-2 (Selektivität).

Gleichung 8-1:

$$X = 100 \% - \frac{c_i [\%]}{c_{i,0} [\%]} \cdot 100 \%$$

Gleichung 8-2:

$$S_i = \frac{c_i [\%]}{\sum_i c_i [\%]} \cdot 100\%$$

8.3.4 Messergebnisse zur Bestimmung der Verweilzeit

Tabelle A-8-7: Messwerte für die Bestimmung der Verweilzeitsummenkurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung in Abbildung 4-6. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ L/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, Glaswolle: 16,3 g).

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min c(Zucker) [%]	2 ml/min c(Zucker) [%]	3 ml/min c(Zucker) [%]	4 ml/min c(Zucker) [%]
0	—	0,13	0,45	0,33
1	0,29	0,11	0,35	0,15
2	0,28	0,10	0,32	0,12
3	0,30	—	0,31	0,19
4	0,28	0,09	0,31	1,85
5	0,28	0,09	0,78	11,94
6	0,27	0,09	5,64	26,58
7	0,27	0,22	18,70	44,42
8	0,27	1,49	37,06	58,23
9	0,27	6,13	52,25	66,13
10	0,31	14,33	65,45	72,87
11	0,27	25,69	72,42	77,40
12	0,25	36,87	77,97	81,01
13	0,27	46,31	81,73	83,94
14	0,26	53,82	84,53	86,20
15	0,25	59,67	86,36	88,10
16	0,25	64,13	87,98	89,66
17	0,26	67,93	89,27	90,95
18	0,39	71,14	90,40	92,00
19	0,88	73,81	91,33	92,98
20	2,10	76,29	92,07	93,76
21	4,34	78,45	92,69	94,50
22	7,47	80,51	93,32	95,08
23	11,92	82,21	93,86	95,62
24	16,68	83,78	94,32	96,08
25	22,03	85,23	94,74	96,49
26	26,64	86,49	95,13	96,76
27	31,47	87,60	95,49	97,17
28	35,89	88,72	95,79	97,38
29	40,40	89,61	96,07	97,61
30	43,63	90,40	96,32	97,79
31	46,93	91,18	96,54	97,98
32	50,50	91,90	96,78	98,18
33	53,78	92,50	97,00	98,33
34	56,21	93,09	97,13	98,45
35	57,77	93,63	97,31	98,56
36	61,23	94,09	97,48	98,70
37	63,45	94,60	97,67	98,83
38	65,82	94,95	97,77	98,89
39	67,43	95,30	97,92	98,93
40	69,53	95,67	98,01	99,00

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min c(Zucker) [%]	2 ml/min c(Zucker) [%]	3 ml/min c(Zucker) [%]	4 ml/min c(Zucker) [%]
41	71,03	—	98,13	99,08
42	72,68	96,21	—	99,13
43	74,41	96,47	98,36	99,17
44	75,74	96,69	98,43	99,23
45	77,01	96,90	98,51	99,26
46	78,22	97,11	98,64	99,32
47	79,39	97,30	98,68	99,34
48	80,35	97,43	98,75	99,36
49	81,26	97,62	98,80	99,40
50	82,10	97,75	98,87	99,19
51	83,01	97,89	98,92	99,46
52	83,75	98,01	98,98	99,47
53	84,52	98,13	99,04	99,50
54	85,29	98,23	99,10	99,52
55	85,80	98,33	99,11	99,54
56	86,36	98,43	99,17	99,56
57	87,14	98,49	99,21	99,57
58	87,45	98,56	99,25	99,58
59	88,02	98,63	99,28	99,60
60	88,52	98,72	99,31	99,60
61	89,01	98,77	99,34	99,62
62	89,42	98,85	99,36	99,63
63	89,83	98,90	99,39	99,63
64	90,27	98,93	99,42	99,65
65	90,64	98,99	99,45	99,65
66	91,08	99,03	99,46	99,66
67	91,33	99,06	99,50	99,67
68	91,58	99,08	99,53	99,67
69	91,87	99,10	99,54	99,68
70	92,29	99,14	99,57	99,69
71	92,50	99,17	99,59	99,69
72	92,74	99,18	99,60	99,70
73	93,00	99,23	99,61	99,70
74	93,19	99,26	99,62	99,71
75	93,46	99,31	99,64	99,71
76	93,62	99,34	99,65	99,70
77	93,16	99,37	99,67	—
78	94,00	99,39	99,69	—
79	94,16	99,41	99,69	—
80	94,34	99,43	99,70	—
81	94,51	99,45	99,72	—
82	94,66	99,47	99,73	—
83	94,80	99,49	99,74	—
84	94,92	99,50	99,75	—
85	95,06	99,52	99,75	—
86	95,12	99,52	99,76	—
87	95,30	99,53	—	—
88	95,40	99,54	—	—
89	95,48	99,55	—	—
90	95,58	99,56	—	—

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min c(Zucker) [%]	2 ml/min c(Zucker) [%]	3 ml/min c(Zucker) [%]	4 ml/min c(Zucker) [%]
91	95,70	99,58	—	—
92	95,78	99,58	—	—
93	95,85	—	—	—
94	95,97	99,38	—	—
95	96,04	99,60	—	—
96	96,05	—	—	—
97	96,23	—	—	—
98	96,26	—	—	—
99	96,34	—	—	—
100	96,41	—	—	—

Tabelle A-8-8: Berechnete Werte für die Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung in Abbildung 4-7. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20 \text{ L/h}$. Schüttung: Träger ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$): 28,2 g, $H_{\text{TS}}: \sim 25,0 \text{ cm}$, Glaswolle: 16,3 g).

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min $d(\text{Zucker})/dt [\text{min}^{-1}]$	2 ml/min $d(\text{Zucker})/dt [\text{min}^{-1}]$	3 ml/min $d(\text{Zucker})/dt [\text{min}^{-1}]$	4 ml/min $d(\text{Zucker})/dt [\text{min}^{-1}]$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00	0,02
4	0,00	0,00	0,00	0,86
5	0,00	0,00	0,23	5,88
6	0,00	0,00	2,67	12,36
7	0,00	0,07	8,96	16,24
8	0,00	0,70	15,71	15,83
9	0,00	2,95	16,78	10,86
10	0,00	6,42	14,20	7,32
11	0,00	9,78	10,08	5,64
12	0,00	11,27	6,26	4,07
13	0,00	10,31	4,66	3,27
14	0,00	8,48	3,28	2,60
15	0,01	6,68	2,31	2,08
16	0,07	5,15	1,73	1,73
17	0,25	4,13	1,46	1,42
18	0,59	3,51	1,21	1,17
19	1,13	2,94	1,03	1,02
20	1,87	2,57	0,83	0,88
21	2,73	2,32	0,68	0,76
22	3,57	2,11	0,63	0,66
23	4,22	1,88	0,59	0,56
24	4,63	1,64	0,50	0,50
25	4,80	1,51	0,44	0,44
26	4,77	1,36	0,40	0,34
27	4,53	1,18	0,38	0,34
28	4,19	1,11	0,33	0,31
29	3,93	1,01	0,29	0,22
30	3,69	0,84	0,27	0,21

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	2 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	3 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	4 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]
31	3,37	0,79	0,23	0,18
32	3,00	0,75	0,23	0,19
33	2,84	0,66	0,23	0,17
34	2,73	0,60	0,18	0,14
35	2,50	0,57	0,16	0,12
36	2,33	0,50	0,17	0,12
37	2,30	0,48	0,18	0,14
38	2,16	0,43	0,15	0,10
39	1,90	0,35	0,13	0,05
40	1,78	0,36	0,12	0,06
41	1,69	0,32	0,10	0,07
42	1,58	—	0,12	0,06
43	1,47	0,27	—	0,05
44	1,39	0,24	0,09	0,05
45	1,27	0,22	0,07	0,05
46	1,15	0,21	0,10	0,04
47	1,06	0,20	0,09	0,04
48	0,99	0,16	0,05	0,02
49	0,91	0,16	0,06	0,03
50	0,85	0,16	0,06	0,00
51	0,82	0,14	0,06	0,03
52	0,77	0,13	0,06	0,14
53	0,71	0,12	0,06	0,02
54	0,68	0,11	0,06	0,02
55	0,63	0,10	0,04	0,02
56	0,57	0,10	0,04	0,02
57	0,55	0,08	0,05	0,02
58	0,54	0,07	0,04	0,01
59	0,49	0,07	0,04	0,01
60	0,47	0,08	0,03	0,01
61	0,46	0,07	0,03	0,01
62	0,44	0,07	0,03	0,01
63	0,42	0,07	0,03	0,01
64	0,40	0,04	0,03	0,01
65	0,37	0,04	0,03	0,01
66	0,34	0,05	0,02	0,01
67	0,33	0,04	0,03	0,01
68	0,31	0,03	0,03	0,01
69	0,28	0,02	0,02	0,01
70	0,28	0,03	0,02	0,01
71	0,27	0,03	0,03	0,00
72	0,25	0,02	0,02	0,01
73	0,23	0,03	0,01	0,01
74	0,15	0,04	0,01	0,00
75	0,14	0,04	0,01	0,01
76	0,20	0,04	0,02	0,00
77	0,19	0,03	0,02	0,00
78	0,18	0,03	0,02	—
79	0,24	0,02	0,01	—
80	0,23	0,02	0,01	—

Zeit [min]	Volumenstrom			
	1 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	2 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	3 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]	4 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$ [min ⁻¹]
81	0,16	0,02	0,01	—
82	0,15	0,02	0,01	—
83	0,13	0,02	0,01	—
84	0,13	0,02	0,01	—
85	0,12	0,01	0,01	—
86	0,12	0,01	0,01	—
87	0,11	0,01	0,01	—
88	0,11	0,01	—	—
89	0,11	0,01	—	—
90	0,09	0,01	—	—
91	0,09	0,01	—	—
92	0,10	0,01	—	—
93	0,08	0,00	—	—
94	0,08	—	—	—
95	0,09	—	—	—
96	0,08	—	—	—
97	0,07	—	—	—
98	0,08	—	—	—
99	0,08	—	—	—
100	0,07	—	—	—

Tabelle A-8-9: Berechnete Werte für die dimensionslose Verweilzeitverteilungskurven für verschiedene Volumenströme der Zuckerlösung in Abbildung 4-8. (Messung bei RT, Normaldruck und $\dot{U}(\text{Ar}) = 20$ L/h. Schüttung: Träger (Al₂O₃/C): 28,2 g, H_{TS}: ~ 25,0 cm, Glaswolle: 16,3 g).

t/τ	Volumenstrom 1 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 2 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 3 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 4 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$
0,05	0,00	0,06	0,00	0,09	0,00	0,11	0,00
0,11	0,00	0,12	0,00	0,27	0,00	0,21	0,00
0,21	0,00	0,23	0,00	0,36	0,03	0,32	0,08
0,32	0,00	0,35	0,01	0,45	0,30	0,42	0,56
0,40	0,01	0,41	0,12	0,54	1,00	0,53	1,17
0,43	0,03	0,47	0,51	0,63	1,76	0,64	1,54
0,46	0,09	0,53	1,11	0,72	1,88	0,74	1,50
0,48	0,23	0,58	1,69	0,81	1,59	0,85	1,03
0,51	0,43	0,64	1,94	0,90	1,13	0,96	0,69
0,54	0,72	0,70	1,78	0,99	0,70	1,06	0,53
0,56	1,04	0,76	1,46	1,08	0,52	1,17	0,39
0,59	1,36	0,82	1,15	1,17	0,37	1,27	0,31
0,62	1,61	0,88	0,89	1,26	0,26	1,38	0,25
0,64	1,77	0,93	0,71	1,35	0,19	1,49	0,20
0,67	1,83	0,99	0,60	1,44	0,16	1,59	0,16
0,70	1,82	1,05	0,51	1,53	0,14	1,70	0,13
0,72	1,73	1,11	0,44	1,62	0,12	1,81	0,11
0,75	1,60	1,17	0,40	1,71	0,09	1,91	0,10
0,78	1,50	1,23	0,36	1,80	0,08	2,02	0,08
0,81	1,41	1,28	0,32	1,98	0,07	2,12	0,07
0,83	1,29	1,34	0,28	2,07	0,06	2,23	0,06

t/τ	Volumenstrom 1 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 2 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 3 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$	t/τ	Volumenstrom 4 ml/min $d(\text{Zucker})/dt$
0,86	1,14	1,40	0,26	2,16	0,05	2,34	0,05
0,89	1,09	1,46	0,23	2,25	0,05	2,44	0,05
0,91	1,04	1,52	0,20	2,43	0,04	2,55	0,04
0,94	0,95	1,58	0,19	2,61	0,03	2,66	0,03
0,97	0,89	1,63	0,17	2,70	0,03	2,87	0,03
0,99	0,88	1,69	0,14	2,88	0,03	2,97	0,02
1,02	0,82	1,75	0,14	2,97	0,02	3,19	0,02
1,05	0,73	1,81	0,13	3,15	0,02	3,40	0,02
1,07	0,68	1,87	0,11	3,24	0,02	3,51	0,01
1,10	0,65	1,93	0,10	3,33	0,02	3,72	0,01
1,13	0,60	1,98	0,10	3,42	0,01	3,93	0,01
1,15	0,56	2,04	0,09	3,51	0,01	—	—
1,18	0,53	2,10	0,08	3,60	0,01	—	—
1,21	0,48	2,16	0,07	3,69	0,01	—	—
1,23	0,44	2,28	0,06	3,87	0,01	—	—
1,26	0,40	2,33	0,05	3,96	0,01	—	—
1,29	0,38	2,45	0,05	—	—	—	—
1,31	0,35	2,63	0,04	—	—	—	—
1,34	0,33	2,86	0,03	—	—	—	—
1,37	0,31	3,09	0,02	—	—	—	—
1,40	0,30	3,27	0,01	—	—	—	—
1,42	0,27	3,56	0,01	—	—	—	—
1,45	0,26	3,79	0,01	—	—	—	—
1,48	0,24	3,97	0,00	—	—	—	—
1,50	0,22	—	—	—	—	—	—
1,53	0,21	—	—	—	—	—	—
1,58	0,19	—	—	—	—	—	—
1,61	0,18	—	—	—	—	—	—
1,66	0,17	—	—	—	—	—	—
1,69	0,16	—	—	—	—	—	—
1,72	0,15	—	—	—	—	—	—
1,74	0,14	—	—	—	—	—	—
1,77	0,13	—	—	—	—	—	—
1,80	0,12	—	—	—	—	—	—
1,88	0,11	—	—	—	—	—	—
1,91	0,10	—	—	—	—	—	—
2,04	0,08	—	—	—	—	—	—
2,15	0,09	—	—	—	—	—	—
2,20	0,06	—	—	—	—	—	—
2,28	0,05	—	—	—	—	—	—
2,47	0,04	—	—	—	—	—	—
2,74	0,03	—	—	—	—	—	—
2,95	0,02	—	—	—	—	—	—
3,27	0,01	—	—	—	—	—	—
3,62	0,01	—	—	—	—	—	—
3,94	0,00	—	—	—	—	—	—

8.4 Messwerte zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor

8.4.1 Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Batch-Reaktor

Tabelle A-8-10: Messwerte für den Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Fructose in Abbildung 5-1. (Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 140\text{ bar}$, $t = 300\text{ min}$, $\text{RPM} = 850\text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 1,0\text{ g}$, $d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$, $V_R = 120\text{ ml}$, $c(\text{Fructose}) = 40\text{ Ma.}\%$).

Katalysator-bezeichnung	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	24,3	43,2	56,1	0,8
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$	18,6	42,4	57,1	0,6
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/C}$	48,6	41,7	58,0	0,4
Ru 1 / SiO_2	97,9	41,4	58,6	0,1
Ru 1 / TiO_2	99,9	41,5	58,4	0,2

Tabelle A-8-11: Messwerte für den Vergleich von Umsatz und Selektivität der Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose in Abbildung 5-2 (Reaktionsbedingungen: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 100\text{ bar}$, $t = 300\text{ min}$, $\text{RPM} = 850\text{ U/min}$, $m(\text{Katalysator}) = 0,5\text{ g}$ für alle Aluminiumoxid-Träger-Katalysatoren und $m(\text{Katalysator}) = 0,25\text{ g}$ für den Katalysator Ru 1 / TiO_2 , $d_p < 63\text{ }\mu\text{m}$, $V_R = 120\text{ ml}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40\text{ Ma.}\%$).

Katalysator-bezeichnung	Katalysatormasse [g]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	0,50	4,1	35,3	33,6	31,0
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$	0,50	19,6	42,8	42,0	15,2
Ru 1 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/C}$	0,50	52,2	44,4	54,4	1,1
Ru 1 / TiO_2	0,25	94,9	44,3	55,3	0,3

8.4.1.1 Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren

Tabelle A-8-12: Messwerte für die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃-A in Abbildung 5-3 (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml, c(Fructose) = 40 Ma.%).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	14,1	42,4	57,2	0,4
60	24,1	43,2	56,2	0,6
80	12,0	42,0	50,4	7,5
100	10,7	24,7	23,4	51,9
120	31,7	7,2	6,3	86,6

Tabelle A-8-13: Messwerte für die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts, der Produkte Mannit, Sorbit sowie der Nebenprodukte für die Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃-A in Abbildung 5-4 (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, RPM = 850 U/min, t = 300 min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml, c(Fructose) = 40 Ma.%).

Zeit [min]	c(Fructose) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	2,6333	2,6333	2,6333	2,6333	2,6333
15	2,6164	2,5883	2,5831	2,5774	2,4745
30	2,6140	2,5277	2,5391	2,5580	2,4335
60	2,5786	2,4184	2,4843	2,5206	2,3458
120	2,4946	2,2697	2,4192	2,4729	2,1978
180	2,4101	2,1579	2,3780	2,4129	2,0426
240	2,3303	2,0751	2,3456	2,3944	1,9232
300	2,2609	1,9999	2,3168	2,3517	1,7994

Zeit [min]	c(Mannit) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0062	0,0190	0,0206	0,0119	0,0095
30	0,0076	0,0451	0,0394	0,0177	0,0153
60	0,0228	0,0927	0,0627	0,0285	0,0242
120	0,0586	0,1568	0,0904	0,0421	0,0363
180	0,0947	0,2047	0,1070	0,0544	0,0450
240	0,1286	0,2406	0,1207	0,0591	0,0533
300	0,1581	0,2736	0,1330	0,0696	0,0597

Zeit [min]	c(Sorbit) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0086	0,0244	0,0267	0,0131	0,0126
30	0,0102	0,0586	0,0503	0,0196	0,0174
60	0,0305	0,1205	0,0789	0,0298	0,0247
120	0,0787	0,2045	0,1117	0,0424	0,0354
180	0,1273	0,2673	0,1313	0,0527	0,0428
240	0,1730	0,3136	0,1470	0,0586	0,0491
300	0,2130	0,3559	0,1597	0,0658	0,0524

Zeit [min]	c(Nebenprodukte) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0022	0,0016	0,0030	0,0309	0,1367
30	0,0016	0,0019	0,0045	0,0381	0,1672
60	0,0014	0,0017	0,0075	0,0545	0,2386
120	0,0015	0,0023	0,0120	0,0759	0,3639
180	0,0012	0,0033	0,0171	0,1134	0,5030
240	0,0014	0,0040	0,0199	0,1213	0,6078
300	0,0014	0,0040	0,0239	0,1462	0,7218

Tabelle A-8-14-A: Messwerte für die Abhängigkeiten des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃-B (linkes Diagramm) in Abbildung 5-7. (Reaktionsbedingungen: T = 40 –120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, V_R = 120 ml, RPM = 850 U/min, d_p < 63 µm, m(Katalysator) = 1,0 g, c(Fructose) = 40 Ma.%,).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	9,8	41,5	57,8	0,8
60	17,8	42,2	57,2	0,6
80	10,1	42,6	49,7	7,7
100	9,4	22,6	21,4	56,0
120	31,8	7,4	7,1	85,6

Tabelle A-8-14-B: Messwerte für die Abhängigkeiten des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose den Katalysatoren Ru 1 / Al₂O₃/C (rechtes Diagramm) in Abbildung 5-7. (Reaktionsbedingungen: T = 40 –120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, V_R = 120 ml, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%,).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	37,9	41,9	58,0	0,1
60	58,2	41,9	57,9	0,2
80	41,7	42,8	56,0	1,3
100	28,0	38,3	44,7	17,1
120	42,7	31,5	36,9	31,6

Tabelle A-8-15: Messwerte für die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-10. (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,5 g, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
30	36,3	42,9	55,9	1,2
40	50,8	43,2	55,9	0,9
50	66,0	43,5	55,8	0,7
60	51,5	43,5	55,6	0,9
70	52,2	44,4	54,4	1,1
90	25,5	43,6	47,1	9,3
110	15,4	39,7	33,2	27,0

Tabelle A-8-16: Messwerte für die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Edukts, der Produkte GPM, GPS sowie der Nebenprodukte für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-11. (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,5 g, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml).

Zeit [min]	c(Isomaltulose) [mol/l]						
	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C	T = 90 °C	T = 110 °C
0	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860
15	1,3541	1,3127	1,2450	1,2553	1,2439	1,2605	1,3326
30	1,3119	1,2450	1,1223	1,1820	1,1616	1,2177	1,3066
60	1,2447	1,1359	1,0202	1,0728	1,0390	1,1698	1,2877
120	1,1324	0,9805	0,8227	0,9289	0,8902	1,1243	1,2351
180	1,0412	0,8640	0,6767	0,8218	0,7934	1,0907	1,1900
240	0,9554	0,7613	0,5658	0,7394	0,7212	1,0613	1,1456
300	0,8834	0,6816	0,4712	0,6740	0,6631	1,0320	1,0974

Zeit [min]	c(GPM) [mol/l]						
	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C	T = 90 °C	T = 110 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0117	0,0301	0,0611	0,0566	0,0620	0,0517	0,0113
30	0,0299	0,0600	0,1156	0,0890	0,0986	0,0710	0,0208
60	0,0593	0,1080	0,1605	0,1371	0,1532	0,0929	0,0270
120	0,1079	0,1749	0,2468	0,1996	0,2193	0,1142	0,0482
180	0,1473	0,2263	0,3100	0,2460	0,2624	0,1289	0,0660
240	0,1846	0,2705	0,3577	0,2814	0,2946	0,1418	0,0807
300	0,2154	0,3046	0,3981	0,3097	0,3209	0,1543	0,0988

Zeit [min]	c(GPS) [mol/l]						
	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C	T = 90 °C	T = 110 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0145	0,0370	0,0738	0,0676	0,0731	0,0596	0,0078
30	0,0376	0,0744	0,1421	0,1084	0,1180	0,0817	0,0151
60	0,0755	0,1356	0,1990	0,1698	0,1863	0,1052	0,0188
120	0,1388	0,2237	0,3104	0,2511	0,2687	0,1265	0,0352
180	0,1910	0,2895	0,3931	0,3119	0,3222	0,1408	0,0504
240	0,2398	0,3480	0,4561	0,3587	0,3617	0,1537	0,0659
300	0,2809	0,3937	0,5102	0,3959	0,3934	0,1666	0,0846

Zeit [min]	c(Nebenprodukte) [mol/l]						
	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C	T = 90 °C	T = 110 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0057	0,0061	0,0061	0,0064	0,0071	0,0142	0,0342
30	0,0066	0,0065	0,0059	0,0066	0,0076	0,0156	0,0435
60	0,0065	0,0065	0,0062	0,0063	0,0074	0,0180	0,0524
120	0,0069	0,0068	0,0060	0,0063	0,0077	0,0209	0,0675
180	0,0065	0,0061	0,0061	0,0061	0,0079	0,0254	0,0796
240	0,0061	0,0061	0,0062	0,0064	0,0082	0,0290	0,0937
300	0,0062	0,0060	0,0063	0,0063	0,0083	0,0329	0,1050

Tabelle A-8-17: Messwerte für die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Produkte GPM, GPS sowie der Nebenprodukte für die Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-12. (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 4 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Zeit [min]	c(Isomaltulose) [mol/l]				
	T = 30 °C	T = 50 °C	T = 70 °C	T = 90 °C	T = 110 °C
0	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860	1,3860
15	1,1072	0,5638	0,4638	1,0032	1,2112
30	0,9643	0,1850	0,1474	0,6595	1,0346
60	0,5126	0,0052	0,0091	0,3035	0,7642
120	0,3565	0,0077	0,0048	0,2307	0,4101
180	0,1172	0,0011	0,0038	0,0414	0,1956
240	0,0464	0,0022	0,0004	0,0171	0,0596
300	0,0139	0,0006	0,0003	0,0073	0,0025

Zeit [min]	c(GPM) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,1094	0,3380	0,3822	0,1536	0,0626
30	0,1622	0,4934	0,5114	0,2927	0,1274
60	0,3579	0,5679	0,5694	0,4363	0,2336
120	0,4118	0,5678	0,5721	0,4657	0,3655
180	0,5077	0,5704	0,5724	0,5457	0,4509
240	0,5365	0,5699	0,5735	0,5561	0,5074
300	0,5500	0,5704	0,5737	0,5596	0,5424

Zeit [min]	c(GPS) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,1620	0,4786	0,5348	0,2209	0,0905
30	0,2530	0,7032	0,7231	0,4261	0,1906
60	0,5094	0,8107	0,8055	0,6370	0,3597
120	0,6125	0,8098	0,8078	0,6787	0,5700
180	0,7576	0,8130	0,8084	0,7904	0,6982
240	0,8009	0,8122	0,8107	0,8049	0,7875
300	0,8207	0,8131	0,8105	0,8126	0,8148

Zeit [min]	c(Nebenprodukte) [mol/l]				
	T = 40 °C	T = 60 °C	T = 80 °C	T = 100 °C	T = 120 °C
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0073	0,0056	0,0053	0,0083	0,0217
30	0,0064	0,0044	0,0040	0,0077	0,0334
60	0,0060	0,0022	0,0021	0,0092	0,0284
120	0,0051	0,0007	0,0013	0,0109	0,0403
180	0,0034	0,0015	0,0008	0,0084	0,0412
240	0,0021	0,0012	0,0008	0,0078	0,0313
300	0,0013	0,0015	0,0010	0,0064	0,0262

Tabelle A-8-18: Messwerte für die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur nach einer Reaktionszeit von 30 min in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-13. (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 4 g, d_p < 63 µm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
30	30,4	38,5	60,0	1,5
50	86,7	41,1	58,6	0,4
70	89,4	41,3	58,4	0,3
90	52,4	40,3	58,7	1,1
110	25,4	36,3	54,3	9,5

8.4.1.2 Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose an Silizium- und Titandioxid-geträgerten Katalysatoren

Tabelle A-8-19-A: Messwerte für die Abhängigkeiten des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / SiO₂ in Abbildung 5-14 (linkes Diagramm). (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	93,2	41,3	58,6	0,1
60	99,8	41,4	58,6	0,1
80	99,9	42,1	59,5	0,2
100	99,9	44,8	57,1	0,9
120	100,0	44,8	54,2	1,0

Tabelle A-8-19-B: Messwerte für die Abhängigkeiten des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ in Abbildung 5-14 (rechtes Diagramm). (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 1,0 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	99,7	40,6	59,4	0,0
60	99,9	41,4	58,5	0,1
80	100,0	41,9	57,9	0,1
100	100,0	44,0	55,8	0,2
120	100,0	44,7	53,8	1,5

Tabelle A-8-20: Messwerte für die Abhängigkeiten des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / SiO₂ in Abbildung 5-17. (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	36,9	41,0	58,8	0,2
60	42,5	40,9	59,0	0,1
80	48,3	41,8	57,8	0,4
100	51,1	45,6	52,2	2,1
120	54,0	47,8	45,2	7,0

Tabelle A-8-21: Messwerte für Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ in Abbildung 5-18. (Reaktionsbedingungen: T = 40 – 120 °C, p = 140 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,1 g, d_p < 63 µm, c(Fructose) = 40 Ma.%, V_R = 120 ml).

Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
40	12,3	41,2	58,0	0,8
60	16,9	42,3	57,3	0,4
80	20,1	43,3	55,2	1,5
100	24,5	44,3	49,2	6,6
120	27,9	49,0	32,8	18,2

Tabelle A-8-22: Messwerte für die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Isomaltulose an dem Katalysator Ru 1 / TiO₂ in Abbildung 5-19. (Reaktionsbedingungen: T = 30 – 110 °C, p = 100 bar, t = 300 min, RPM = 850 U/min, m(Katalysator) = 0,25 g, d_p < 63 µm, V_R = 120 ml, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Temperatur [°C]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
30	77,0	42,5	56,9	0,6
50	84,5	43,5	56,0	0,5
70	94,9	44,3	55,3	0,3
90	99,9	45,4	54,2	0,3
110	99,9	47,1	52,2	0,2

8.4.2 Tabellen zu den Abbildungen zur Hydrierung von Fructose und Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor

Tabelle A-8-23: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der Reaktionstemperatur in der Hydrierung von Fructose im Trickle-Bed-Reaktor am Katalysator Ru 1 / Al₂O₃-A in Abbildung 5-20 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 1,4 h⁻¹, p = 140 bar, T = 40 °C – 100 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 33 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Fructose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	Temperatur [°C]	X Fructose [%]	S Mannit [%]	S Sorbit [%]	S Nebenprodukte [%]
183	40	22,0	39,9	59,9	—
185	40	22,1	39,8	60,0	—
188	40	22,1	39,8	60,0	—
190	40	22,3	39,7	60,1	—
192	40	22,5	39,7	60,1	—
Mittelwert:		22,2	39,8	60,0	—
276	60	83,8	38,9	61,1	—
278	60	84,0	38,9	61,1	—
280	60	83,1	38,9	61,1	—
281	60	82,1	38,9	61,0	—
Mittelwert:		83,3	38,9	61,1	—
207	80	99,7	39,5	60,3	0,3
209	80	99,7	39,5	60,3	0,3
212	80	99,7	39,4	60,3	0,2
214	80	99,7	39,4	60,3	0,3
Mittelwert:		99,7	39,4	60,3	0,3
228	100	100,0	40,0	58,6	1,4
230	100	100,0	40,0	58,6	1,4
233	100	100,0	39,9	58,7	1,4
234	100	100,0	39,9	58,7	1,4
236	100	100,0	39,9	58,7	1,3
Mittelwert:		100,0	39,9	58,6	1,4

Tabelle A-8-24: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der Trägermaterialien in der Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor in Abbildung 5-21 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 h⁻¹, p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 5 l/h, KH:H₂ = 1:5, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	Katalysator	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprod. [%]
865	Ru 1 / Al ₂ O ₃ /C	99,9	37,4	62,2	0,4
929		100,0	37,7	61,9	0,4
931		100,0	37,7	61,9	0,4
933		99,9	37,7	61,9	0,4
935		100,0	37,7	61,9	0,4
937		100,0	37,6	61,9	0,4
Mittelwert:		100,0	37,6	61,9	0,4
92	Ru 1 / Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /C	98,2	46,1	53,4	0,5
94		98,0	46,0	53,6	0,4
96		97,9	46,1	53,6	0,4
98		97,7	46,0	53,7	0,4
Mittelwert:		98,0	46,0	53,6	0,4
119	Ru 1 / Al ₂ O ₃ _A	99,2	44,6	54,4	1,0
121		99,9	44,9	54,1	1,0
139		99,9	44,7	54,4	0,9
141		99,9	44,7	54,4	0,9
143		99,9	44,7	54,4	0,9
145		99,9	44,7	54,4	0,9
147		99,9	44,7	54,4	0,9
Mittelwert:		99,8	44,7	54,4	0,9
173	Ru 1 / Al ₂ O ₃ _B	99,2	43,9	55,9	0,1
175		99,4	43,8	55,9	0,3
177		99,3	43,9	55,8	0,3
180		99,4	44,0	55,7	0,2
181		99,4	43,9	55,8	0,3
185		99,2	43,9	55,9	0,2
Mittelwert:		99,3	43,9	55,8	0,2

Tabelle A-8-25: Durchschnittswerte für das Selektivitäts-Verhalten des Katalysators Ru 1 / Al₂O₃/C in der Hydrierung von Isomaltulose über die Betriebszeit unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in Abbildung 5-22 einschließlich aller Reaktionsbedingungen und Werten für Umsatz und den Selektivitäten zu den Nebenprodukten.

Bereich	TOS [h]		LHSV [h ⁻¹]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	KW:H ₂	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
	von	bis									
A	3,0	26,5	0,8	70,0	150,0	10,0	1:10	100,0	45,5	53,9	0,6
	26,5	50,3	1,6	70,0	150,0	20,0	1:10	100,0	45,5	54,1	0,4
	50,3	73,5	2,4	70,0	150,0	30,0	1:10	99,6	44,9	54,9	0,3
	73,5	98,8	3,2	70,0	150,0	40,0	1:10	79,4	43,9	55,3	0,7
B	98,8	169,8	1,6	70,0	80,0	20,0	1:10	91,4	40,5	59,0	0,5
	169,8	196,0	1,6	70,0	120,0	20,0	1:10	96,8	41,2	58,4	0,3
	196,0	242,3	1,6	70,0	40,0	20,0	1:10	69,2	38,4	60,4	1,1
C	242,3	268,0	2,4	70,0	40,0	30,0	1:10	49,0	38,3	60,5	1,1
	268,0	335,0	2,4	50,0	40,0	30,0	1:10	21,6	38,1	59,7	2,2
	335,0	362,0	2,4	90,0	40,0	30,0	1:10	76,2	38,2	59,8	2,0
	362,0	386,0	2,4	110,0	40,0	30,0	1:10	97,6	40,1	56,9	2,9
	386,0	410,5	2,4	30,0	40,0	30,0	1:10	8,8	36,1	58,6	5,3
	410,5	434,0	2,4	70,0	40,0	9,0	1:3	49,3	35,8	63,2	1,0
	434,0	506,0	2,4	70,0	40,0	15,0	1:5	45,1	35,7	63,1	1,2
D	506,0	530,0	2,4	70,0	80,0	30,0	1:10	70,2	36,9	62,5	0,5
	530,0	554,0	2,4	70,0	120,0	30,0	1:10	84,5	38,0	61,5	0,5
	554,0	578,0	2,4	70,0	40,0	30,0	1:10	47,8	36,0	62,8	1,1
E	578,0	603,0	0,8	70,0	40,0	10,0	1:10	89,6	35,8	63,5	0,7
	603,0	627,0	3,2	70,0	40,0	40,0	1:10	34,4	35,7	62,8	1,5
	627,0	650,0	4,0	70,0	40,0	50,0	1:10	26,7	35,7	62,3	1,9

Tabelle A-8-26: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der Temperatur in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Trickle-Bed-Reaktor in Abbildung 5-23 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 30 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	Temperatur [°C]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
407,5	30,0	8,8	36,1	58,5	5,4
408,5	30,0	8,8	36,1	58,6	5,3
409,5	30,0	8,8	36,1	58,7	5,1
410,5	30,0	8,9	36,1	58,5	5,4
Mittelwert:		8,8	36,1	58,6	5,3
329,0	50,0	21,8	38,1	59,9	2,0
331,0	50,0	21,5	38,1	59,8	2,1
333,0	50,0	21,7	38,1	59,7	2,2
335,0	50,0	21,4	37,9	59,6	2,4
Mittelwert:		21,6	38,1	59,7	2,1
257,0	70,0	49,6	38,1	60,0	1,8
259,0	70,0	48,9	38,4	60,6	1,0
261,0	70,0	48,8	38,4	60,6	1,0
264,0	70,0	48,5	38,4	60,6	1,0
266,0	70,0	48,6	38,3	60,7	1,0
268,0	70,0	49,4	38,4	60,6	0,9
Mittelwert:		49,0	38,3	60,5	1,1
353,0	90,0	75,9	38,4	59,6	2,1
355,0	90,0	76,3	38,3	59,7	2,0
357,0	90,0	76,0	38,2	59,8	2,0
359,0	90,0	76,5	38,2	59,9	2,0
361,0	90,0	76,8	38,1	60,0	2,0
362,0	90,0	76,0	38,2	59,9	2,0
Mittelwert:		76,2	38,2	59,8	2,0
377,0	110,0	97,3	40,3	56,6	3,1
379,0	110,0	97,4	40,3	56,7	3,0
381,0	110,0	97,4	40,1	56,8	3,0
383,0	110,0	97,6	40,2	57,0	2,8
385,0	110,0	97,8	40,0	57,2	2,8
386,0	110,0	98,0	40,0	57,3	2,7
Mittelwert:		97,6	40,1	56,9	2,9

Tabelle A-8-27: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der Katalysatorbelastung bei unterschiedlichen Drücken in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C im Trickle-Bed-Reaktor in Abbildung 5-24 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,4 h⁻¹ – 6,4 h⁻¹, p = 20 bar – 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 l/h – 80 l/h, KH:H₂ = 1:10, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, d_p = 0,8 – 1,25 mm).

p = 20 bar		
LHSV [h ⁻¹]	W/F (g · mol)/h	X Isomaltulose [%]
3,2	143,9	17,5
2,4	191,8	30,6
1,6	287,6	38,7
0,8	596,5	62,0
0,4	1149,5	95,6

p = 120 bar		
LHSV [h ⁻¹]	W/F (g · mol)/h	X Isomaltulose [%]
4,8	95,8	54,3
4,0	115,0	63,9
3,2	143,9	72,9
2,4	191,8	84,5
1,6	287,6	96,8

p = 40 bar		
LHSV [h ⁻¹]	W/F (g · mol)/h	X Isomaltulose [%]
4,0	115,0	26,7
3,2	143,9	34,4
2,4	191,8	49,0
1,6	287,6	69,2
0,8	596,5	89,6

p = 150 bar		
LHSV [h ⁻¹]	W/F (g · mol)/h	X Isomaltulose [%]
6,4	71,9	48,5
5,6	85,3	56,9
4,8	95,8	64,9
4,0	115,0	79,4
3,2	143,9	99,6
2,4	191,8	100,0
1,6	287,6	100,0

p = 80 bar		
LHSV [h ⁻¹]	W/F (g · mol)/h	X Isomaltulose [%]
5,6	85,3	31,9
4,8	95,8	42,0
4,0	115,0	47,4
3,2	143,9	58,2
2,4	191,8	71,2
1,6	287,6	91,2

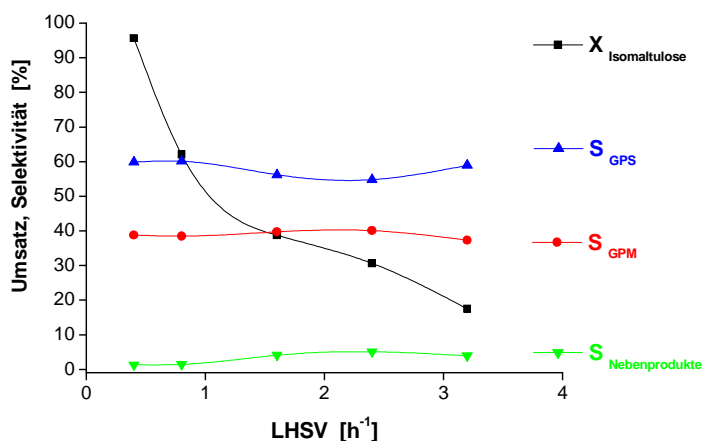


Abbildung A-8-7: Variation der LHSV bei einem Druck von 20 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: p = 20 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 5 - 40 \text{ l/h}$, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Tabelle A-8-28: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der LHSV bei einem Druck von 20 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung A-8-7 und für das S-X-Diagramm in Abbildung 5-25 (Reaktionsbedingungen: p = 20 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 5 - 40 \text{ l/h}$, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%). KH:H₂ = 1:10

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
162,0	0,4	5,0	94,6	38,9	59,7	1,4
164,0	0,4	5,0	95,3	38,8	59,9	1,3
166,0	0,4	5,0	95,7	38,8	59,9	1,3
168,0	0,4	5,0	96,0	38,7	60,0	1,2
169,0	0,4	5,0	96,2	38,7	60,0	1,2
Mittelwert:			95,6	38,8	59,9	1,3
312,5	0,8	10,0	62,2	38,5	60,1	1,4
315,5	0,8	10,0	61,8	38,5	60,1	1,4
317,5	0,8	10,0	61,9	38,4	60,1	1,4
318,5	0,8	10,0	62,0	38,5	60,1	1,4
Mittelwert:			62,0	38,5	60,1	1,4
93,3	1,6	20,0	40,7	40,0	56,1	3,9
97,5	1,6	20,0	37,8	39,5	56,3	4,2
100,5	1,6	20,0	37,7	39,6	56,2	4,2
Mittelwert:			38,7	39,7	56,2	4,1
66,3	2,4	30,0	32,2	40,1	54,9	5,0
68,3	2,4	30,0	31,1	40,2	54,8	4,9
70,3	2,4	30,0	30,5	40,2	54,6	5,2
72,3	2,4	30,0	29,5	40,1	54,8	5,2
74,3	2,4	30,0	29,8	40,1	54,7	5,2
Mittelwert:			30,6	40,1	54,8	5,1

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
353,5	3,2	40,0	17,9	37,4	58,9	3,8
355,5	3,2	40,0	17,6	37,4	58,8	3,8
358,8	3,2	40,0	17,2	37,3	58,9	3,9
361,3	3,2	40,0	17,3	37,3	58,9	3,9
Mittelwert:			17,5	37,3	58,9	3,9

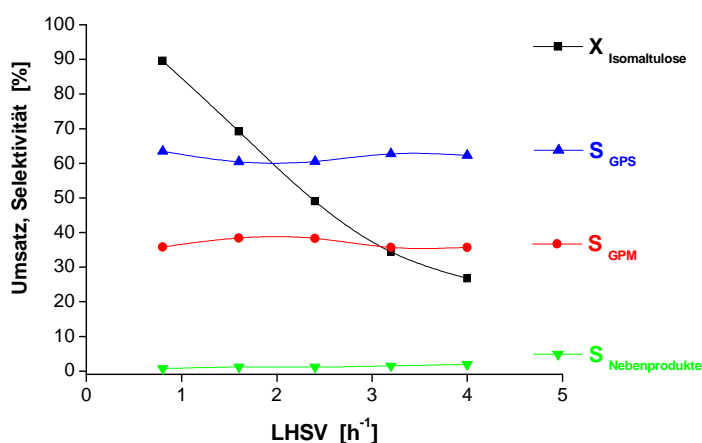


Abbildung A-8-8: Variation der LHSV bei einem Druck von 40 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 50 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Tabelle A-8-29: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der LHSV bei einem Druck von 40 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung A-8-8 und für das S-X-Diagramm in Abbildung 5-25 (Reaktionsbedingungen: p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 50 l/h, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, KH:H₂ = 1:10).

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
594,0	0,8	10,0	88,1	35,8	63,5	0,7
596,0	0,8	10,0	88,8	35,8	63,5	0,7
598,0	0,8	10,0	90,1	35,8	63,5	0,7
600,0	0,8	10,0	90,4	35,8	63,5	0,7
602,0	0,8	10,0	90,0	35,8	63,5	0,6
603,0	0,8	10,0	90,5	35,9	63,4	0,6
Mittelwert:			89,6	35,8	63,5	0,7
233,0	1,6	20,0	68,9	38,6	60,2	1,2
235,0	1,6	20,0	69,0	38,5	60,4	1,1
237,0	1,6	20,0	69,4	38,5	60,4	1,1
239,0	1,6	20,0	69,7	38,4	60,5	1,1
241,0	1,6	20,0	69,4	38,4	60,4	1,1
242,3	1,6	20,0	69,0	38,4	60,4	1,1
Mittelwert:			69,2	38,4	60,4	1,1

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
257,0	2,4	30,0	49,6	38,1	60,0	1,8
259,0	2,4	30,0	48,9	38,4	60,6	1,0
261,0	2,4	30,0	48,8	38,4	60,6	1,0
264,0	2,4	30,0	48,5	38,4	60,6	1,0
266,0	2,4	30,0	48,6	38,3	60,7	1,0
268,0	2,4	30,0	49,4	38,4	60,6	0,9
Mittelwert:			49,0	38,3	60,5	1,1
618,0	3,2	40,0	34,5	35,7	62,7	1,5
620,0	3,2	40,0	34,1	35,8	62,7	1,5
622,0	3,2	40,0	34,8	35,7	62,8	1,4
624,0	3,2	40,0	34,7	35,7	62,8	1,5
626,0	3,2	40,0	33,9	35,8	62,7	1,5
627,0	3,2	40,0	34,1	35,8	62,7	1,5
Mittelwert:			34,4	35,7	62,7	1,5
642,0	4,0	50,0	27,5	35,6	62,4	2,0
644,0	4,0	50,0	27,2	35,7	62,4	1,9
646,0	4,0	50,0	26,4	35,8	62,5	1,7
650,0	4,0	50,0	25,8	35,8	62,1	2,1
Mittelwert:			26,7	35,7	62,3	1,9

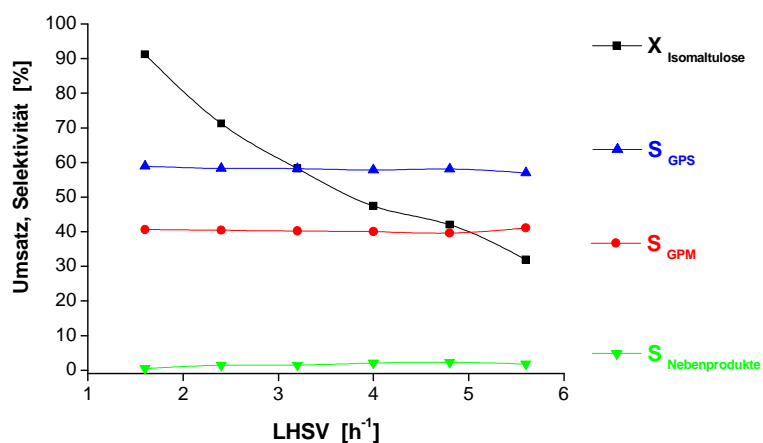


Abbildung A-8-9: Variation der LHSV bei einem Druck von 80 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: p = 80 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 20 – 70 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Tabelle A-8-30: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der LHSV bei einem Druck von 80 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung A-8-9 und für das S-X-Diagramm in Abbildung 5-25 (Reaktionsbedingungen: p = 80 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 20 - 70 \text{ l/h}$, $d_p = 0,8 - 1,25 \text{ mm}$, $c(\text{Isomaltulose}) = 40 \text{ Ma.}\%$, $\text{KH:H}_2 = 1:10$).

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
145,3	1,6	20,0	90,9	40,6	58,8	0,5
160,5	1,6	20,0	91,4	40,5	59,0	0,5
162,5	1,6	20,0	91,6	40,5	59,0	0,5
164,5	1,6	20,0	91,8	40,4	59,0	0,5
166,5	1,6	20,0	91,4	40,4	59,1	0,5
169,8	1,6	20,0	89,9	40,9	58,5	0,5
Mittelwert:			91,2	40,6	58,9	0,5
186,0	2,4	30,0	70,4	40,4	58,2	1,4
188,0	2,4	30,0	70,8	40,5	58,1	1,4
190,0	2,4	30,0	71,4	40,3	58,3	1,4
192,0	2,4	30,0	71,3	40,3	58,2	1,5
194,0	2,4	30,0	72,1	40,3	58,4	1,3
Mittelwert:			71,2	40,4	58,3	1,4
209,0	3,2	40,0	58,2	40,3	58,1	1,6
211,0	3,2	40,0	58,5	40,2	58,3	1,5
213,0	3,2	40,0	58,1	40,1	58,3	1,5
215,0	3,2	40,0	58,2	40,2	58,2	1,5
217,0	3,2	40,0	58,3	40,2	58,2	1,5
219,0	3,2	40,0	57,9	40,2	58,2	1,6
Mittelwert:			58,2	40,2	58,2	1,5
234,8	4,0	50,0	48,1	40,0	57,9	2,1
236,8	4,0	50,0	47,5	40,0	57,9	2,1
238,8	4,0	50,0	46,9	40,0	57,8	2,1
240,8	4,0	50,0	47,1	40,0	57,8	2,1
242,8	4,0	50,0	47,2	40,0	57,8	2,1
Mittelwert:			47,4	40,0	57,8	2,1
305,3	4,8	60,0	42,4	39,6	58,1	2,2
306,8	4,8	60,0	42,7	39,6	58,1	2,2
309,0	4,8	60,0	42,2	39,7	58,1	2,2
311,3	4,8	60,0	41,9	39,6	58,1	2,3
313,3	4,8	60,0	41,4	39,6	58,0	2,3
315,8	4,8	60,0	41,4	39,6	58,0	2,4
Mittelwert:			42,0	39,6	58,1	2,3
165,5	5,6	70,0	32,2	41,1	57,0	1,8
166,5	5,6	70,0	32,4	41,1	57,0	1,8
167,5	5,6	70,0	31,9	41,1	57,0	1,9
168,5	5,6	70,0	31,8	41,1	57,0	1,8
169,5	5,6	70,0	31,8	41,1	57,1	1,8
170,5	5,6	70,0	31,8	41,1	57,1	1,8
171,5	5,6	70,0	31,6	41,0	57,1	1,8
Mittelwert:			31,9	41,1	57,0	1,8

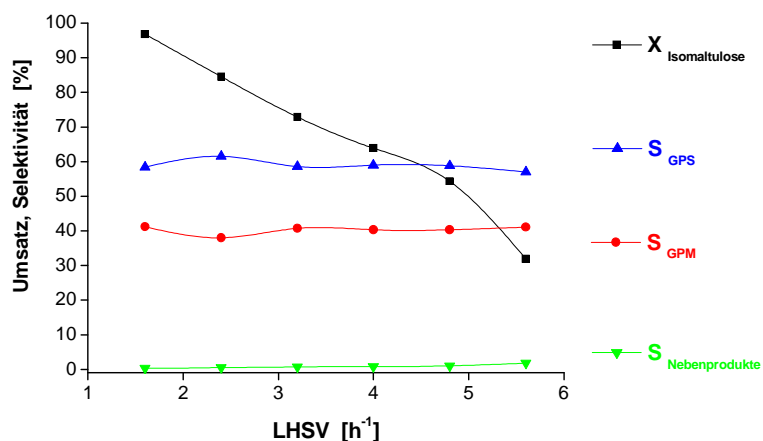


Abbildung A-8-10: Variation der LHSV bei einem Druck von 120 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: p = 120 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 20 - 60 \text{ l/h}$, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Tabelle A-8-31: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der LHSV bei einem Druck von 120 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung A-8-10 und für das S-X-Diagramm in Abbildung 5-25 (Reaktionsbedingungen: p = 120 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 20 - 60 \text{ l/h}$, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
192,5	1,6	20,0	96,7	41,2	58,4	0,3
194,5	1,6	20,0	96,8	41,2	58,5	0,3
196,0	1,6	20,0	96,9	41,2	58,5	0,3
Mittelwert:			96,8	41,2	58,4	0,3
545,0	2,4	30,0	83,7	37,9	61,5	0,5
547,0	2,4	30,0	84,2	37,9	61,5	0,5
549,0	2,4	30,0	84,5	37,9	61,5	0,5
551,0	2,4	30,0	84,8	38,0	61,5	0,5
552,8	2,4	30,0	84,8	38,0	61,5	0,5
554,0	2,4	30,0	85,1	38,0	61,4	0,5
Mittelwert:			84,5	38,0	61,5	0,5
334,5	3,2	40,0	66,6	40,7	58,5	0,8
336,5	3,2	40,0	71,4	40,8	58,5	0,7
339,0	3,2	40,0	73,8	40,7	58,6	0,7
342,3	3,2	40,0	76,5	40,7	58,7	0,6
343,3	3,2	40,0	76,4	40,6	58,7	0,6
Mittelwert:			72,9	40,7	58,6	0,7
358,0	4,0	50,0	66,0	40,3	59,0	0,8
360,0	4,0	50,0	63,7	40,1	59,1	0,8
362,5	4,0	50,0	63,5	40,3	58,9	0,8
364,5	4,0	50,0	62,9	40,3	58,9	0,8
366,5	4,0	50,0	63,2	40,3	58,9	0,8
Mittelwert:			63,9	40,3	59,0	0,8

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
382,5	4,8	60,0	52,7	40,2	58,8	1,0
384,5	4,8	60,0	53,9	40,3	58,8	1,0
386,5	4,8	60,0	56,1	40,3	58,7	1,0
388,5	4,8	60,0	54,1	40,3	58,7	1,0
390,5	4,8	60,0	54,6	40,3	58,8	1,0
Mittelwert:			54,3	40,3	58,8	1,0

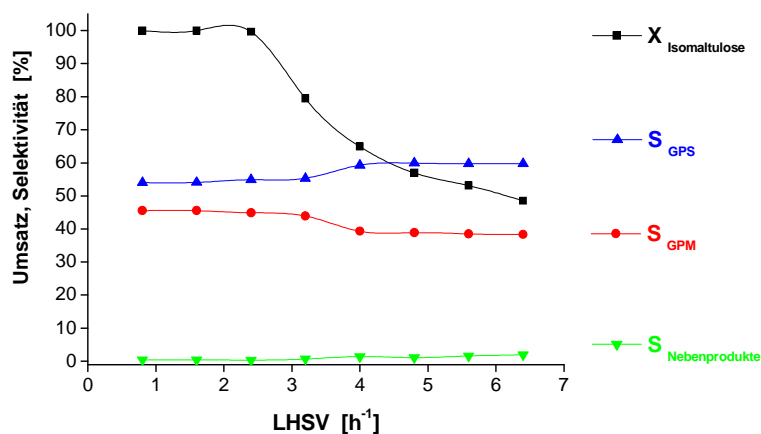


Abbildung A-8-11: Variation der LHSV bei einem Druck von 150 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C (Reaktionsbedingungen: p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 80 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

Tabelle A-8-32: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der LHSV bei einem Druck von 150 bar in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung A-8-11 und für das S-X-Diagramm in Abbildung 5-25 (Reaktionsbedingungen: p = 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 10 – 80 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
17,3	0,8	10,0	100,0	45,6	54,0	0,5
19,3	0,8	10,0	100,0	45,6	54,0	0,4
21,3	0,8	10,0	100,0	45,6	54,0	0,4
23,3	0,8	10,0	100,0	45,5	54,0	0,4
25,3	0,8	10,0	100,0	45,5	54,1	0,5
26,5	0,8	10,0	100,0	45,5	54,1	0,4
Mittelwert:			100,0	45,5	54,0	0,4
41,3	1,6	20,0	100,0	45,6	54,0	0,4
43,3	1,6	20,0	100,0	45,7	53,9	0,4
45,3	1,6	20,0	100,0	45,6	54,0	0,4
47,3	1,6	20,0	100,0	45,5	54,1	0,4
49,3	1,6	20,0	100,0	45,4	54,2	0,4
50,3	1,6	20,0	100,0	45,4	54,2	0,4
Mittelwert:			100,0	45,5	54,1	0,4

TOS [h]	LHSV [h ⁻¹]	$\dot{U}(\text{H}_2)$ [l/h]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
64,3	2,4	30,0	99,7	44,9	54,9	0,2
66,3	2,4	30,0	99,6	44,9	54,9	0,3
68,3	2,4	30,0	99,6	44,9	54,9	0,3
70,3	2,4	30,0	99,5	44,8	55,0	0,3
Mittelwert:			99,6	44,9	54,9	0,3
88,5	3,2	40,0	77,8	44,5	54,7	0,8
90,5	3,2	40,0	78,9	44,2	54,9	0,8
92,5	3,2	40,0	79,6	44,0	55,2	0,7
94,5	3,2	40,0	79,7	43,8	55,4	0,7
96,5	3,2	40,0	80,0	43,6	55,6	0,7
98,8	3,2	40,0	80,4	43,5	55,8	0,7
Mittelwert:			79,4	43,9	55,3	0,7
450,5	4,0	50,0	64,2	39,2	59,4	1,4
452,5	4,0	50,0	63,5	39,4	59,2	1,4
455,5	4,0	50,0	65,2	39,3	59,3	1,4
457,5	4,0	50,0	65,6	39,3	59,3	1,3
459,0	4,0	50,0	65,8	39,3	59,3	1,3
Mittelwert:			64,9	39,3	59,3	1,4
618,0	4,8	60,0	56,4	38,6	59,8	1,5
620,5	4,8	60,0	57,5	38,9	59,6	1,5
622,5	4,8	60,0	58,1	39,1	60,1	0,8
625,0	4,8	60,0	56,1	39,0	60,1	0,8
627,0	4,8	60,0	56,3	39,0	60,1	0,8
Mittelwert:			56,9	38,9	59,9	1,1
740,8	5,6	70,0	53,8	38,6	59,8	1,6
742,8	5,6	70,0	53,1	38,5	59,8	1,7
744,8	5,6	70,0	51,4	38,5	59,8	1,7
747,3	5,6	70,0	54,1	38,6	59,8	1,6
Mittelwert:			53,1	38,5	59,8	1,6
715,3	6,4	80,0	46,2	38,2	59,7	2,0
717,3	6,4	80,0	48,5	38,3	59,8	1,9
719,3	6,4	80,0	49,2	38,3	59,9	1,8
721,3	6,4	80,0	49,2	38,3	59,8	1,9
723,3	6,4	80,0	49,5	38,3	59,8	1,8
Mittelwert:			48,5	38,3	59,8	1,9

Tabelle A-8-33: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation des Drucks in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-26 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 2,4 h⁻¹, p = 20 bar – 150 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 30 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%).

TOS [h]	Druck [bar]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
66,3	20,0	32,2	40,1	54,9	5,0
68,3	20,0	31,1	40,2	54,8	4,9
70,3	20,0	30,5	40,2	54,6	5,2
72,3	20,0	29,5	40,1	54,8	5,2
74,3	20,0	29,8	40,1	54,7	5,2
Mittelwert:		30,6	40,1	54,8	5,1
257,0	40,0	49,6	38,1	60,0	1,8
259,0	40,0	48,9	38,4	60,6	1,0
261,0	40,0	48,8	38,4	60,6	1,0
264,0	40,0	48,5	38,4	60,6	1,0
266,0	40,0	48,6	38,3	60,7	1,0
268,0	40,0	49,4	38,4	60,6	0,9
Mittelwert:		49,0	38,3	60,5	1,1
521,0	80,0	69,5	36,9	62,5	0,6
523,0	80,0	70,1	36,9	62,5	0,5
525,0	80,0	70,3	36,9	62,5	0,5
527,0	80,0	70,5	36,9	62,5	0,5
529,0	80,0	70,7	36,9	62,5	0,5
530,0	80,0	70,9	36,9	62,5	0,5
Mittelwert:		70,3	36,9	62,5	0,5
545,0	120,0	83,7	37,9	61,5	0,5
547,0	120,0	84,2	37,9	61,5	0,5
549,0	120,0	84,5	37,9	61,5	0,5
551,0	120,0	84,8	38,0	61,5	0,5
552,8	120,0	84,8	38,0	61,5	0,5
554,0	120,0	85,1	38,0	61,4	0,5
Mittelwert:		84,5	38,0	61,5	0,5
64,3	150,0	99,7	44,9	54,9	0,2
66,3	150,0	99,6	44,9	54,9	0,3
68,3	150,0	99,6	44,9	54,9	0,3
70,3	150,0	99,5	44,8	55,0	0,3
Mittelwert:		99,6	44,9	54,9	0,3

Tabelle A-8-34: Durchschnitts- und Messwerte für die Variation der Isomaltulose-Anfangskonzentration in der Hydrierung von Isomaltulose mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-27 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 3,2 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2)$ = 40 l/h, KH:H₂ = 1:10, d_p = 0,8 – 1,25 mm, c(Isomaltulose) = 10 Ma.% – 40 Ma.%).

TOS [h]	c(Isomaltulose) [Ma.%]	X Isomaltulose [%]	S GPM [%]	S GPS [%]	S Nebenprodukte [%]
652,0	10,0	90,6	38,6	60,9	0,5
654,0	10,0	91,9	38,8	60,4	0,8
656,0	10,0	90,4	38,5	60,8	0,6
658,0	10,0	90,3	38,5	60,8	0,7
Mittelwert:		90,8	38,6	60,7	0,6
478,3	20,0	78,7	38,6	60,8	0,6
480,3	20,0	78,3	38,6	60,8	0,6
482,3	20,0	77,9	38,6	60,8	0,6
484,3	20,0	77,9	38,5	60,8	0,6
485,8	20,0	77,6	38,6	60,8	0,7
Mittelwert:		78,1	38,6	60,8	0,6
524,8	30,0	51,4	38,3	60,3	1,4
526,8	30,0	51,1	38,3	60,2	1,5
529,8	30,0	50,6	38,3	60,3	1,4
530,8	30,0	50,4	38,4	60,3	1,4
533,3	30,0	50,3	38,3	60,1	1,7
Mittelwert:		50,7	38,3	60,2	1,5
618,0	40,0	34,5	35,7	62,7	1,5
620,0	40,0	34,1	35,8	62,7	1,5
622,0	40,0	34,8	35,7	62,8	1,4
624,0	40,0	34,7	35,7	62,8	1,5
626,0	40,0	33,9	35,8	62,7	1,5
627,0	40,0	34,1	35,8	62,7	1,5
Mittelwert:		34,4	35,7	62,7	1,5

8.4.2.1 Modellierung der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor mit PRESTO® Kinetics

Die Modellierung der Reaktionskinetik der Isomaltulose-Hydrierung im Trickle-Bed-Reaktor wurde mit dem Programm Presto® Kinetics durchgeführt. Hierzu wurde für alle an der Reaktion beteiligten Spezies ASCII-Files, den so genannten mdF-Files, mit den Konzentrations-(Verweil-)Zeit-Verläufen für die durchgeführten Variationen der Reaktionsbedingungen. Es existieren somit f mdF-Files, wobei f die Anzahl der Experimente bezeichnet, die in die Simulation mit einfließen. Jeder mdF-File enthält die Konzentrations-(Verweil-)Zeit-Verläufe aller an der Reaktion beteiligten Spezies j (mit $j = 1, \dots, z$). Jede Spezies ist mit $i = 1, \dots, n$ Messpunkten in einem mdF-File vertreten. Folglich existieren in

einem mdf-File $m_{i,j}$ Datenpunkte, die jeweils der Konzentration eines Reaktanten zu einem bestimmten Reaktionszeitpunkt entsprechen. Bezeichnet man den zugehörigen Wert der Konzentration, der mit dem vorgegebenen Modell berechnet wird, mit $s_{i,j}$, so lässt sich die Abweichung $\varepsilon_{i,j}$ zwischen Experiment und Modell wie folgt berechnen:

Gleichung 8-3:

$$\varepsilon_{i,j} = \frac{m_{i,j} - s_{i,j}}{w_{i,j}}$$

mit $\varepsilon_{i,j}$ = Abweichung zwischen Experiment und Modell
 $m_{i,j}$ = Anzahl Datenpunkte in einem mdf-File
 $s_{i,j}$ = Berechnete Konzentration aus dem Modell
 $w_{i,j}$ = Wichtungsfaktor

Hierbei stellt der Parameter $w_{i,j}$ einen Wichtungsfaktor dar, so dass Messungen mit geringen Konzentrationen, die daher meist mit einem großen relativen Fehler behaftet sind, weniger stark gewichtet werden können. Das so genannte gewichtete Residuum SSE , das von Presto Kinetics automatisch nach jeder Simulation ausgegeben wird, wird wie folgt bestimmt.^[58]

Gleichung 8-4:

$$SSE = \sum_{j=1}^z \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i,j}^2$$

mit SSE = Residuum

Hiermit kann das Residuum R nach folgender Gleichung berechnet werden.^[58]

Gleichung 8-5:

$$R = \frac{1}{\sqrt{N_M}} \cdot \sqrt{SSE}$$

mit N_M = Gesamtanzahl an Messpunkten

Das Residuum stellt somit die Wurzel aus der Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Modell und Messung in jedem einzelnen Messpunkt gewichtet mit der Gesamtanzahl der Messpunkte dar.

Ferner kann die Standardabweichung σ wie folgt berechnet werden: ^[58]

Gleichung 8-6:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_M - P} \cdot SSE$$

mit σ = Standardabweichung
 P = Anzahl an Parametern

Mit Hilfe der bereits bestimmten Verweilzeiten und den dazugehörigen LHSV-Werten wurde eine Funktionsgleichung erstellt, so dass die verwendeten LHSV-Werte in Verweilzeiten umgerechnet werden konnten (siehe Abbildung A-8-12 und Tabelle A-8-35).

Zur Bestimmung der Verweilzeit für alle verwendeten LHSV

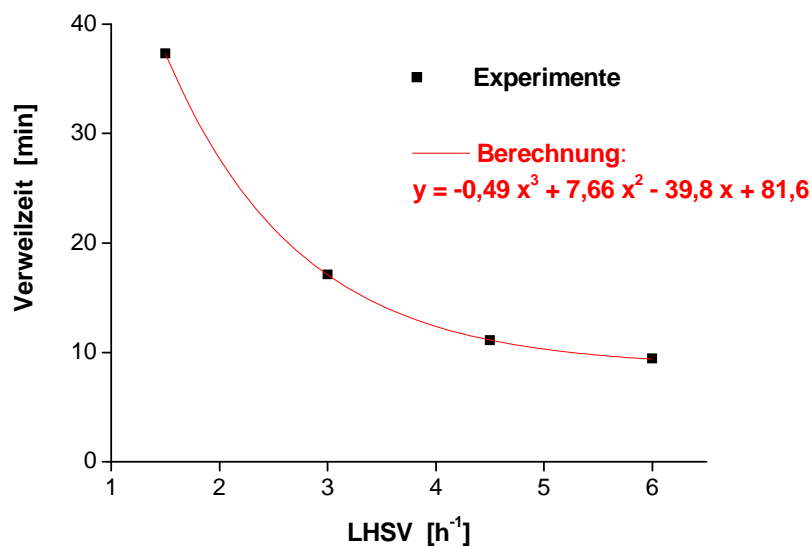


Abbildung A-8-12: Auftragung der Verweilzeiten gegen die entsprechenden LHSV-Werte.

Tabelle A-8-35: Aus Abbildung A-8-12 berechnete Verweilzeiten für die verwendeten LHSV-Werte.

LHSV [h ⁻¹]	Verweilzeit [min]
0,4	66,9
0,8	54,4
1,6	35,3
2,4	22,9
3,2	15,7
4,0	12,1
4,8	10,7
5,6	10,0
6,4	8,4

Tabelle A-8-36: Zahlenwerte zum Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentrations-(Verweil-) Zeit-Verläufe für die Hydrierung von Isomaltulose im Trickle-Bed-Reaktor mit dem Katalysator Ru 1 / Al₂O₃/C in Abbildung 5-28 (Reaktionsbedingungen: LHSV = 0,8 – 4,0 h⁻¹, p = 40 bar, T = 70 °C, $\dot{U}(\text{H}_2) = 10 - 50 \text{ l/h}$, c(Isomaltulose) = 40 Ma.%, d_p = 0,8 – 1,25 mm.).

Zeit [min]	Berechnete Werte			Zeit [min]	Experimentelle Werte		
	c(Isomaltulose) [mol/l]	c(GPM) [mol/l]	c(GPS) [mol/l]		c(Isomaltulose) [mol/l]	c(GPM) [mol/l]	c(GPS) [mol/l]
0,0	1,3850	0,0000	0,0000	0,0	1,3859	0,0000	0,0000
12,2	0,8510	0,3390	0,1952	12,2	1,0154	0,2310	0,1324
15,7	0,7495	0,4034	0,2324	15,7	0,9089	0,2994	0,1705
23,0	0,5649	0,5206	0,2999	23,0	0,5788	0,4431	0,3462
35,3	0,3390	0,6640	0,3825	35,3	0,4263	0,5794	0,3689
54,2	0,1342	0,7937	0,4572	54,2	0,0875	0,7833	0,5057

Dipl.-Ing. Björn Jürgen Schichtel

Buchenstrasse 11
83607 Holzkirchen

Schwalbach, den 18. Mai 2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Björn Jürgen Schichtel

Dipl.-Ing. Björn Jürgen Schichtel

Buchenstrasse 11
83607 Holzkirchen

Schwalbach, den 18. Mai 2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Björn Jürgen Schichtel

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Björn Jürgen Schichtel
Geburtsdatum:	23. September 1976
Geburtsort:	Bad Soden
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

1983 – 1987	Geschwister-Scholl-Grundschule in Schwalbach
1987 – 1993	Friedrich-Ebert-Schule in Schwalbach
1993 – 1996	Brühlwiesenschule in Hofheim
Juni 1996	Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

Juli 1996 – April 1997	2. Raketenartillerielehrbataillon in Hermeskeil
------------------------	---

Hochschulstudium:

Oktober 1997 – August 2003	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
September 2000 – Juni 2001	ERASMUS-Auslandsaufenthalt an der University of Bath, England

Februar 2003 – August 2003

Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie der
Technischen Universität Darmstadt

Thema:

*Hydrierung von Isomaltulose (Palatinose®) zu
1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM)
und 6-O- α -D-Glucopyranosil-D-sorbit (1,6-GPS)
an Ruthenium-Katalysatoren*

Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus

August 2003

Hochschulabschluss: Diplom-Ingenieur

Oktober 2003 – August 2007

Anfertigung der vorliegenden Dissertation am
Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Technischen
Universität Darmstadt

Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus

Seit November 2007

Mitarbeiter der Linde AG

Darmstadt, den 18. Mai 2009

Björn Jürgen Schichtel